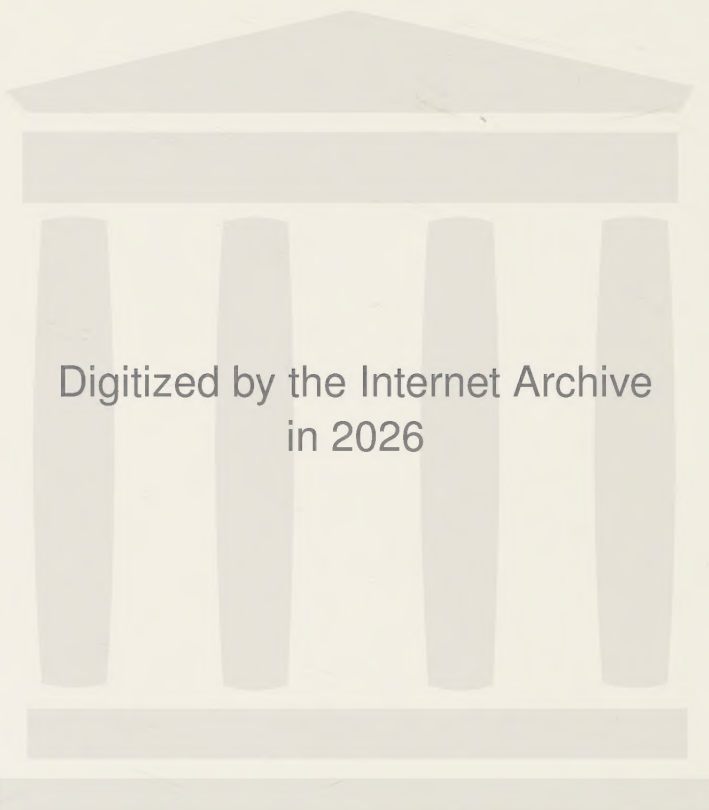


Die Thionierung von 1,3-Dioxin-4-onen

Thomas Ottmann

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555625_0005

DIE THIONIERUNG VON 1,3-DIOXIN-4-ONEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Thomas Ottmann
aus München

München 1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-D. Stachel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Th. Severin

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1977

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Hans-Dietrich Stachel

angefertigt.

Für die stets großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit spreche ich Herrn Professor Dr. H.-D. Stachel meinen herzlichen Dank aus.

Frau I. Stekker möchte ich für die Anfertigung der NMR-Spektren und der CHN-Analysen, Herrn Dr. Lerche und Frl. E. Visintainer für die Aufnahme der Massenspektren danken.

Meiner Frau
in Liebe
zugeeignet

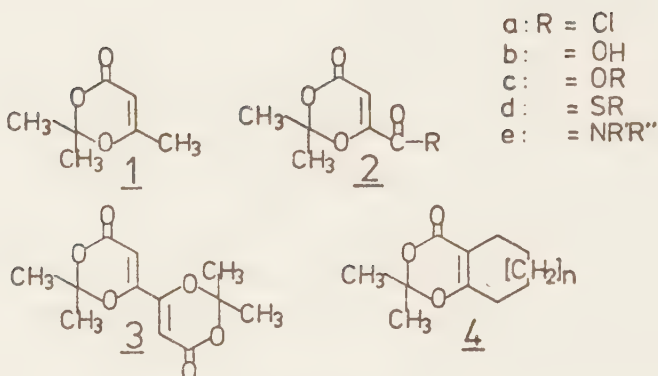
	Seite
1. Einleitung	1
2. 1,3-Dioxin-4-thione	4
2.1. Die Thionierung des Bidioxinons <u>3</u>	4
2.2. Thionierungsreaktionen weiterer 1,3-Dioxin-4-one	6
2.3. Spektrale Eigenschaften der 1,3-Dioxin-4-thione	9
2.4. Die thermische Stabilität des Bidioxinthions <u>5</u>	11
2.5. Umsetzungen der Dioxinthione	14
2.5.1. Reaktionen unter Öffnung des Dioxinringes	14
2.5.2. Reaktionen unter Knüpfung einer C=N-Bindung	19
2.5.3. Reaktionen unter Knüpfung einer C=C-Doppelbindung	25
2.6. Umsetzungen mit dem Dioxinthiondioxinon <u>6</u>	40
2.6.1. Alkoholyse	40
2.6.2. Aminolyse	42
2.6.3. Umsetzung mit Diphenyldiazomethan	46
2.6.4. Umsetzung mit Diazoessigester	46
3. Benzoxathiinthione und Benzoxathiinone	49
4. Nebenprodukte der Thionierung von Benzodioxinonen	54
5. Die Thionierung des Benzoxathiinons <u>61</u>	55
6. Benzotrithion	59
7. Bedingungen der Thiochromonbildung	60
8. Umsetzungen des Benzoxathiinthions <u>55</u>	64
8.1. Reaktionen mit Aminen	64
8.1.1. Reaktionen unter Ringöffnung	64
8.1.2. Reaktionen unter Knüpfung einer C=N-Bindung	65
8.2. Reaktionen mit CH-Aziden	66
8.3. Selbstkondensation	67
8.4. Oxidation mit Wasserstoffperoxid	68
9. Zusammenfassung	71
10. Literaturverzeichnis	73
11. Verzeichnis der Abbildungen	76
12. Experimenteller Teil	77

1. Einleitung

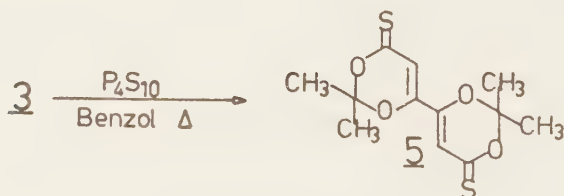
Die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der molekularen Struktur und der physiologischen Wirkung von Arzneimitteln hat die Art der pharmazeutischen Grundlagenforschung erheblich beeinflusst. Früher war die Forschung hauptsächlich ausgerichtet auf die Synthese der in der Natur gefundenen Wirkstoffe bzw. ihrer wirksamen Teilstrukturen oder die Erschließung neuer Verbindungen mit dem Ziel der Erprobung ihrer physischen Wirksamkeit.

Heute steht die systematische Abwandlung einer als wirksam bekannten Molekülstruktur im Vordergrund, bei der sich qualitative und insbesondere quantitative Veränderungen der Wirkung ergeben. Günstigenfalls erlauben sie eine beliebige Gestaltung des Wirkungsprofils und damit die Optimierung der Arzneiwirkung. Dies gilt besonders für heterocyclische Systeme, die sich durch die Vielfalt ihrer Abwandlungsmöglichkeiten auszeichnen.

Zum Aufbau von Heterocyclen werden häufig β -Dicarbonylverbindungen verwendet. An Stelle der β -Dicarbonylverbindungen selbst können auch Acylketenderivate wie Acylketenazetale und -mercaptale eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang verdienen die 1,3-Dioxin-4-one Beachtung, die als "stabilisierte Acylketene" bezeichnet worden sind. Von dieser Substanzklasse sind insbesondere folgende Verbindungen bekannt und untersucht worden ¹⁻⁷):



M. Jungkenn ⁵⁾ gelang die Thionierung des erstmals von H.-D. Stachel ⁸⁾ hergestellten Bidioxinons 3 mit Phosphor-pentasulfid zu 5.



Von Interesse schien nun der Versuch, weitere Thioxo-dioxine herzustellen und ihre Reaktionen zu untersuchen. Da die als Ausgangsverbindungen verwendeten 1,3-Dioxin-4-one als Addukte von Ketonen und Acylketenen aufzufassen sind und entsprechende Reaktionen eingehen, könnten sich die 1,3-Dioxin-4-thione zum Studium der Eigenschaften von Acyl-thioketenen eignen.

Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden m.W. - im Unterschied zu nicht acylierten Thioketenen ⁹⁻²⁷⁾ - bisher in der Literatur nicht erwähnt. Darüber hinaus

sollten durch Reaktionen an der C=S-Doppelbindung andere Acylkumulen-Derivate herzustellen sein. Im einzelnen ergeben sich folgende Aufgaben:

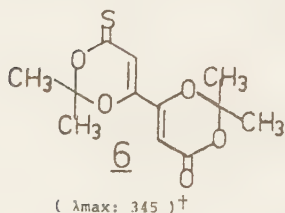
1. Es soll geprüft werden, ob und unter welchen Bedingungen Dioxinone einer Thionierung zugänglich sind.
2. Das Bidioxinthion 5 ist daraufhin zu untersuchen, ob sich daraus ein Acylthioketen freisetzen läßt.
3. Der stabilisierende oder destabilisierende Einfluß der Thiocarbonylgruppe auf das Dioxinsystem ist zu klären.
4. Es soll versucht werden, die C=S-Funktion in eine $C=C\begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$ oder eine C=N-R-Funktion zu überführen.

2. 1,3-Dioxin-4-thione

2.1. Die Thionierung des Bidioxinons 3:

Nach den Angaben von Jungkenn ⁵⁾ gelingt die Thionierung von 3 durch 5 Std. Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in siedendem Benzol in 22 %iger Ausbeute. Beim Nacharbeiten der Vorschrift erwies sich jedoch, daß diese Ausbeute nicht stets erreichbar ist.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktion zeigt, daß in Abhängigkeit von der Reaktions- temperatur und - in geringerem Maße - auch von der Reak- tionszeit eine Reihe von Produkten entstehen. Neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung und 5 kann man das einfach



thionierte Bidioxin 6 identifizie- ren. Weitere Produkte sind u.a. ein braunes, übelriechendes und in allen organischen Lösungs- mitteln lösliches Teerprodukt, ein schwarzes, in den üblichen

Lösungsmitteln praktisch nicht lösliches Pulver und eine purpurviolette Verbindung (P).

Der Vergleich des Reaktionsverlaufs in verschiedenen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlen- stoff/Benzol 1:1, Benzol, Toluol, Xylol und Pyridin), bei verschiedenen Temperaturen erlaubt folgende Schlüsse: -Pyridin, das häufig bei Thionierungen verwendet wird ^{29,30}, ist als Lösungsmittel ungeeignet.

-In Schwefelkohlenstoff ist die Bildung unerwünschter Substanzen stark zurückgedrängt; allerdings verläuft die Reaktion nur noch sehr langsam: nach mehrtägigem Erhitzen erhält man etwa 70 % unveränderte Ausgangs- verbindung, 20 % 6 und etwa 10 % 5.

Die Entfernung von Schwefel und die Trennung der Sub- stanzen wird durch Säulenchromatographie an Kiesel- gel "Woelm" erreicht. Zur Elution eignet sich ein Tetrachlorkohlenstoff/Benzol/Methyläthylketon-Gemisch.

†) Den Strukturformeln, insbesondere neu hergestellter Verbindungen, sind die UV-Maxima in nm, gemessen in CH₂Cl₂, beigelegt; Unterstreichungen kennzeichnen die Hauptmaxima, Nebenmaxima sind nach abnehmender Inten- sität geordnet.

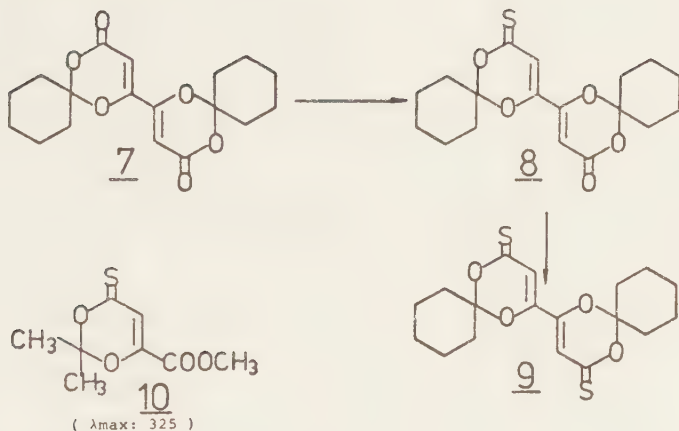
-In siedendem Xylol verläuft die Reaktion extrem rasch. Schon nach wenigen Minuten ist die Ausgangsverbindung umgesetzt, trotzdem erhält man nur wenig 5 und 6. Bei tieferer Reaktionstemperatur erhält man, wie auch in Benzol, bei günstigster Reaktionszeit etwa folgende Produktzusammensetzung: 40 % 3, 25 % 6, 15 % 5, 5 % P, Rest: Teer, Kohle und etwa 10 weitere Komponenten in Spuren. P scheint aus 5 zu entstehen, geht aber leicht in Folgeprodukte über, sodaß es sich im Verlauf der Reaktion nicht anreichert.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurden die weiteren Thionierungsversuche in Schwefelkohlenstoff/Benzol (1:1) vorgenommen. Man erhält zwar auch nach mehrstündigem Erhitzen nur eine Umsetzungsrate von etwa 1/3 der Ausgangsverbindung, das Rohprodukt ist jedoch relativ "rein" und läßt sich gut chromatographieren. Die wiedergewonnene Ausgangsverbindung kann erneut in den Thionierungsprozeß eingeführt werden. Die Umständlichkeit der Herstellung von 5 belastete jedoch erheblich die unten beschriebenen Untersuchungen, weshalb ständig an Optimierungsvarianten gearbeitet wurde. Erst gegen Ende der Arbeit wurde ein wesentlicher Fortschritt erzielt: Die Thionierung von 3 über 6 zu 5 verläuft auch bei Raumtemperatur in Ausbeuten bis zu 60 %, wenn in CS_2 /Benzol 48 Std. unter HCl-Begasung gerührt wird. Durch die tiefe Reaktionstemperatur läßt sich die Bildung der Nebenprodukte weitgehend vermeiden; der Anteil an 5 im Produktgemisch nimmt unter diesen Bedingungen zu. Eine Erklärung, worauf der katalytische Effekt von Chlorschwefelstoff beruht, kann noch nicht gegeben werden. Die Annahme, daß $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ das thionierende Agens ist, kann

ausgeschlossen werden, da ein Vergleichsansatz, bei dem 3 nur mit HCl-H₂S-Gas behandelt wird, zu keiner Umsetzung von 3 führt. Möglicherweise kommt die Reaktivitätserhöhung durch Protonierung ^{2,28)} des Carbonylsauerstoffs von 3 zustande. Ob diese Thionierungsmethode auch bei anderen Estern Vorteile bringt, wurde nicht überprüft.

2.2. Thionierungsreaktionen weiterer 1,3-Dioxin-4-one

Nach der "HCl-Methode" läßt sich das Bidioxinon 7 in ausgezeichneten Ausbeuten zu 8 und 9 (75 %) thionieren. Bei entsprechenden Versuchen mit dem Dioxinon 1 dagegen erhält man eine größere Zahl von roten und braunen Substanzen ohne erkennbares Hauptprodukt. 2b reagiert überhaupt nicht unter "Standardbedingungen"; sein Methylester 2c dagegen ist prinzipiell auf diesem Wege thionierbar.



Schwierigkeiten macht allerdings die Isolierung von 10, weil in beträchtlichen Mengen ein gefärbtes, übelriechendes Nebenprodukt gebildet wird. Nach der Analyse und den Spektren handelt es sich um das offenbar noch nicht beschriebene 5-Carbo-methoxitrithion 11. Dies



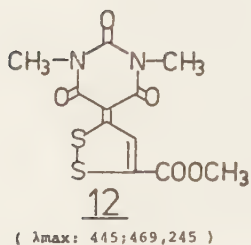
(λ_{max} : 240, 448, 270)

wird auch dadurch bestätigt, daß die gleiche Verbindung aus Oxal-essigsäuredimethylester und P_4S_{10} in Benzol erhalten werden kann.

Wegen der großen Zahl an Nebenprodukten ist die Ausbeute an reinem Trithion nicht besonders gut. Das nach Säulenchromatographie erhaltene und mehrfach rekristallisierte 11 bildet braunviolette Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 118°C , die einen widerwärtigen Geruch verbreiten.

Stabile Derivate von Trithionen werden durch Umsetzung mit methylenaktiven Verbindungen erhalten ^{31,32}).

11 reagiert mit N,N-Dimethylbarbitursäure zum Dithiol 12.



Die Ausbeute liegt bei 60 % (Hg(CN)₂-Katalyse). Das IR-Spektrum von 12 (Abb. 1) ist gekennzeichnet von den intensiven C=O-Banden des Barbitursäurerestes bei 1700, 1650 und 1600 cm⁻¹; die Estercarbonylgruppe zeigt zwei Absorptionsbanden bei 1740 und 1710 cm⁻¹.

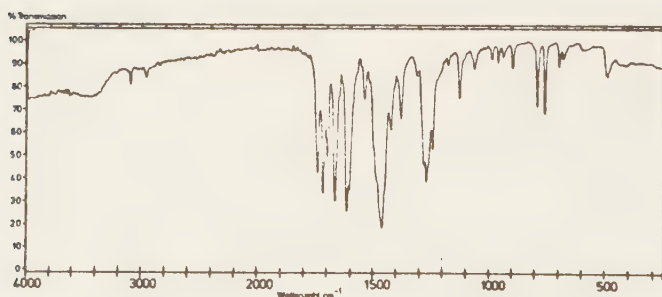


Abb. 1 IR-Spektrum von 12 in KBr

Im NMR-Spektrum von 12 (Abb. 2) beobachtet man das Signal des Vinylprotons in 4-Stellung bei extrem niedrigem Feld ($\delta=9,83$ ppm), d.h. um 2,07 ppm paramagnetisch verschoben im Vergleich mit der entsprechenden Absorption bei 11. Das Vinylproton ist überdies mit D₂O austauschbar.

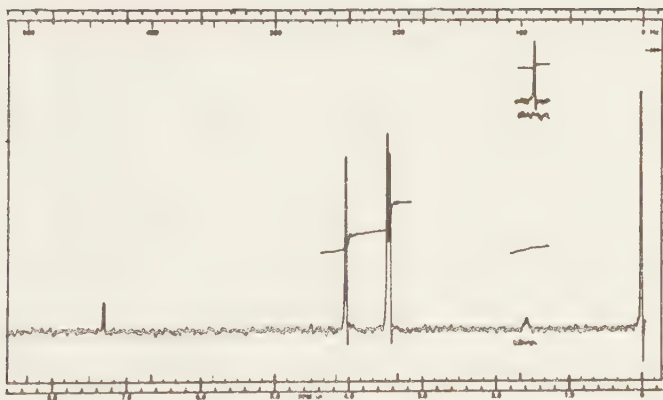


Abb. 2 NMR-Spektrum von 12 in CDCl_3

2.3. Spektrale Eigenschaften der 1,3-Dioxin-4-thione

Im UV-Spektrum äußert sich die Thionierung von 3 und 7 durch bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, nämlich bei Schwefelung eines Ringes um etwa 55 nm und bei doppelter Schwefelung um insgesamt 90 nm. Noch stärker fällt die Verschiebung bei dem monocyclischen Paar 2c/10 mit 71 nm aus. Die genauen Werte sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Im NMR-Spektrum bewirkt die Thionierung eine Verschiebung des Vinylprotonensignals zu tieferem Feld. Dabei fällt wieder die Verschiebung bei dem monocyclischen Paar 2c/10 deutlich stärker aus (Tabelle 1).

Tabelle 1

	UV	NMR		UV	NMR		UV	NMR
<u>3</u>	289	6,01	<u>6</u>	345	6.17 6.63	<u>5</u>	378	6,71
<u>7</u>	293	5,93	<u>8</u>	348	6.07 6.67	<u>9</u>	385	6,71
<u>2c</u>	254	5,87	<u>10</u>	325	6.87			

UV: $\lambda_{\max}$ in nm; NMR: δ in ppm

Im IR-Spektrum findet man die C=S-Schwingungsbanden der Bidioxinthione 5 und 9 bei 1550 cm^{-1} . Bei den Dioxinon-dioxinthionen 6 und 8 wird die entsprechende Absorptionsbande bei 1580 und bei dem monocyclischen Dioxinthion 10 bei 1610 cm^{-1} beobachtet. Die Carbonylbanden der ungeschwefelten Verbindungen (3 und 7) wie auch der einfach geschwefelten Verbindungen (6 und 8) treten konstant bei 1725 cm^{-1} auf.

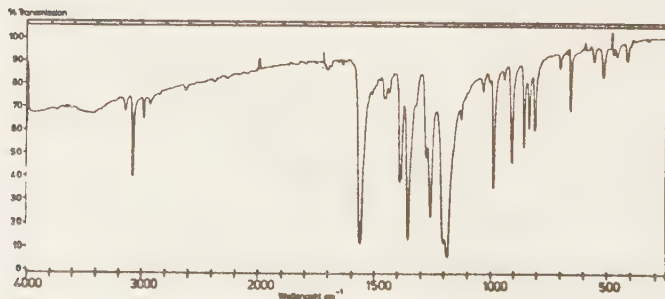


Abb. 3 IR-Spektrum von 5 in KBr

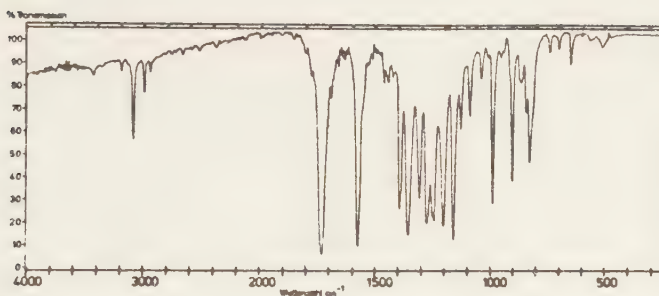


Abb. 4 IR-Spektrum von 6 in KBr

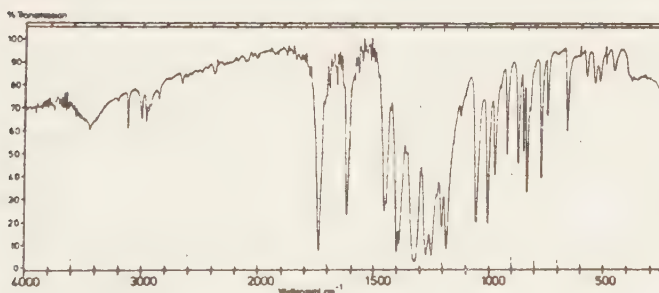


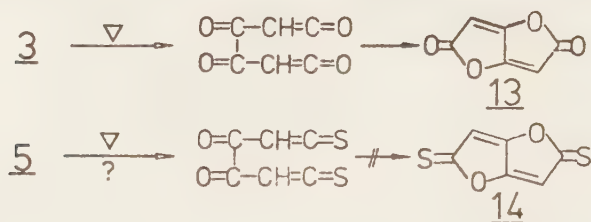
Abb. 5 IR-Spektrum von 10 in KBr

Diese Daten lassen unterschiedliches Reaktionsverhalten der verschiedenen thionierten Verbindungen erwarten.

2.4. Die thermische Stabilität des Bidioxinthions 5

Das Bidioxinon 3 zerfällt oberhalb von 100°C in Aceton und Oxalylbisketen, welches mit geeigneten Reagentien abgefangen werden kann oder, bei Abwesenheit anderer Reaktionspartner, das Ketipinsäurebislakton 13 bildet ⁵⁾. 13 erwies sich als vielseitig verwendbares Reagens. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob das Bidioxinthion 5

analog zum Bisthioxolakton 14 thermolysiert werden kann.



Dies ist offenbar nicht möglich. Bei trockenem Erhitzen verfärbt sich 5 oberhalb von etwa 80-100°C, wobei ein schwarzes, kohleartiges Produkt entsteht. Diese "Kohle" ist in keinem der üblichen Lösungsmittel merklich löslich, sie besitzt keinen meßbaren Schmelzpunkt und zeigt im IR-Spektrum (KBr) keine verwertbaren Signale. Das Massenspektrum zeigt, je nach Einlaßtemperatur und Elektronenenergie, unspezifische Massenfragmente bis über die Massenzahl 600 hinaus, was auf höher polymerisierte Verbindungen deutet [†]).

Beim Erhitzen von 5 in inerten Lösungsmitteln erhält man die gleichen Zersetzungsprodukte. Bei langsamer Thermolyse (~100°C) beobachtet man außerdem die Abscheidung von elementarem Schwefel unter Bildung von 6, 3 und P.

Es ist naheliegend, nun weitere Thermolyseversuche unter Zusatz von Reagenzien, die evtl. intermediär auftretendes Oxalylbisthioketen abzufangen vermögen,

[†]) Die Werte der Elementaranalyse (C:44,32 %, H:1,94 %, S:32,47 %) lassen sich mit Polymeren des Oxalylbisthioketen (C₆H₂S₂O₂)_n hinreichend erklären, doch wäre auch nicht auszuschließen, daß der hohe Schwefelanteil aus nicht abtrennbarem, bei der Thermolyse abgespaltenem Schwefel besteht.

vorzunehmen. Wegen der anfänglich bestehenden Schwierigkeiten bei der Herstellung von 5 konnten jedoch nur orientierende Versuche mit kleinen Mengen 5 unternommen werden.

Dabei wurde 5 in überschüssigem Abfangreagenz (Tabelle 2) auf 150°C erhitzt, danach das Reagenz entfernt und der Rückstand chromatographisch untersucht. Außer "Kohle" wurde regelmäßig das violette "P" gefunden, daneben z.T. mehrere gefärbte Produkte. Von diesen konnte wegen der geringen Mengen keines isoliert werden. Wegen der unterschiedlichen Laufhöhen und Farben der Reaktionsprodukte, die nicht mit solchen, die das Reagenz mit sich selbst bilden könnte ("Blindproben" unter sonst gleichen Bedingungen), identisch sind, kann man vermuten, daß es sich hierbei um die jeweils erwarteten Cycloaddukte handelt. Bis zum Beweis dieser Annahme muß die Frage der Existenz von Oxalylbisthioketen offenbleiben.

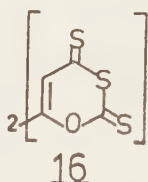
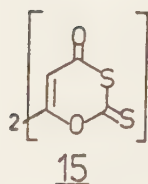
Tabelle 2

Reagenz	Produkte	Laufhöhe ⁺	Farbe
Cyclohexanon	1	110	rot
Chloral	-	-	-
Cyclohexylisocyanat	2	50/60	gelborange
Dicyclohexylcarbodiimid	-	-	-
Dimethylcyanamid	2	40/80	rot
Schwefelkohlenstoff ⁺⁺	-	-	-
Triphenylphosphin	-	-	-

⁺ relativ zur Laufhöhe von 5 = 100

⁺⁺ Umsetzung im Autoklaven bei 150°C (Außentemperatur)

Die in Tabelle 2 genannten Reagenzien wurden, bis auf CS_2 , bereits zum Abfangen des aus 3 entstehenden Oxalylbisketens verwendet ⁵⁾. Ich habe daher auch das Bidioxinon 3 mit CS_2 (gleiche Bedingungen wie 5) umgesetzt, in der



Hoffnung, das Cycloaddukt 15 zu erhalten, dessen Schwefelungsprodukt 16 möglicherweise besser als 5 zur Thermolyse geeignet

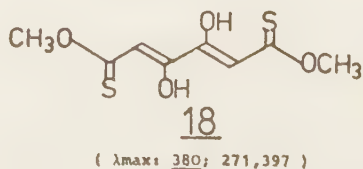
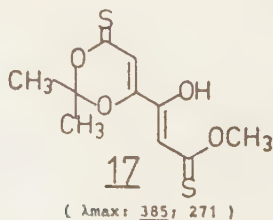
sein könnte. Diese Reaktion ließ sich jedoch nicht verwirklichen, da 3 das schon erwähnte Ketipinbislakton 13 bildete. Von Interesse ist die hohe Ausbeute von 88 %, die nach der bisherigen Darstellungsmethode ⁵⁾ nicht annähernd erreicht wird.

2.5. Umsetzungen der Dioxinthione

2.5.1. Reaktionen unter Öffnung des Dioxinringes

Alkoholyse

Die Reaktion von 5 mit Natriummethylat führt erwartungsgemäß zu den Thioxoestern 17 und 18,



je nachdem, ob 1 oder 2 Äquivalente Natriummethylat zugegeben werden. Dies entspricht dem Verhalten des Dioxinons 3 bei der Alkoholyse. Entsprechend der höheren Reaktivität von Thioxolaktonen ist bei 5 jedoch Eiskühlung anzuwenden. Aus den zunächst entstandenen Natriumsalzen setzt man die Thioxoester 17 und 18 mit sauren Ionenaustauschern frei. Verwendet man stattdessen Mineralsäuren, sinken die Ausbeuten erheblich.

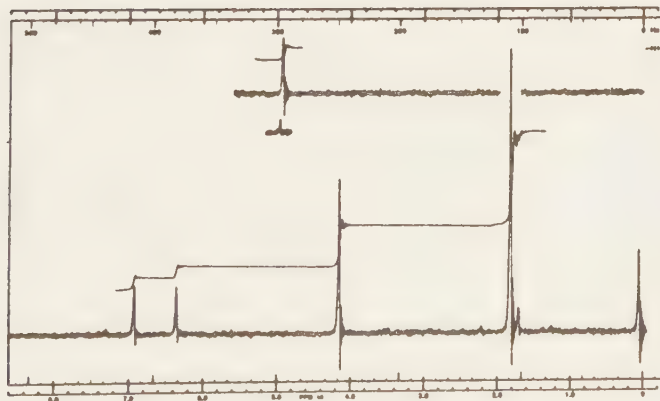


Abb. 6 NMR-Spektrum von 17 in CDCl_3

Die Thioxoester liegen wie die NMR-Spektren (Abb. 6 und 7) zeigen, in Deuteriochloroform völlig enolisiert vor, wie dies auch von den Sauerstoff-Analogen bekannt ist.

Die Lage des Signals bei $\delta=4,10$ ppm bei beiden Verbindungen zeigt das Vorliegen von Methoxigruppen an; eine Isomerisierung zu den Merkaptoestern kann somit ausgeschlossen werden, da Methylmerkaptogruppen keine δ -Werte größer als 3 ppm aufweisen sollten.

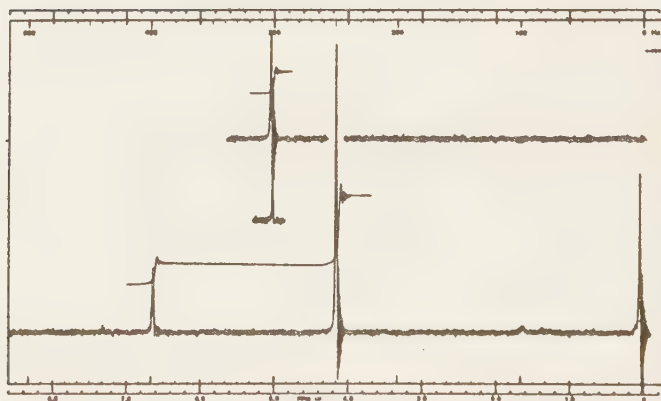


Abb. 7 NMR-Spektrum von 18 in CDCl_3

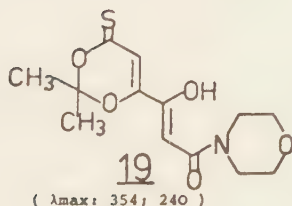
Reaktionen mit Carbanionen

Die Basenempfindlichkeit von 5 zeigt sich an seinem Verhalten gegen CH-azide Verbindungen. Setzt man 5 mit den Kaliumsalzen von Malonester, Malondinitril, Cyanessigester oder Acetessigester in t-Butanol um, so reagieren die Komponenten in allen Fällen schon bei schwachem Erwärmen. Beim Eingießen in wasser-

freien Äther entstehen braune, amorphe Niederschläge. Bei Behandlung mit Säure oder Ionenaustauschern erhält man daraus jedoch nicht zu trennende Gemische.

Aminolyse

Gegen Amine verhält sich das Bidioxinthon 5 unterschiedlich. Mit tertiären Aminen erfolgt erwartungsgemäß keine Reaktion, ebensowenig mit Pyridin oder anderen Stickstoffaromaten. Mit sekundären Aminen reagiert 5 meist recht rasch bei Raumtemperatur, wobei z.T. die erwarteten Aminolyseprodukte entstehen dürften. Als Konkurrenzreaktion erfolgt jedoch auch ein Angriff auf die C=S-Bindung, wobei H₂S (Geruch!) abgespalten wird. So werden als Endprodukte nicht kristallisierende Gemische erhalten, deren Trennung nur in einem Fall partiell gelang. Als eines der Produkte aus der Umsetzung von 5 mit Morphinol wurde



das Amid 19 isoliert, allerdings nur in einer Menge, die für die Anfertigung der Spektren ausreichte. Die Struktur ergibt sich aus dem Massenspektrum ($M^+ = 301$) und dem NMR-Spektrum (Abb. 8).

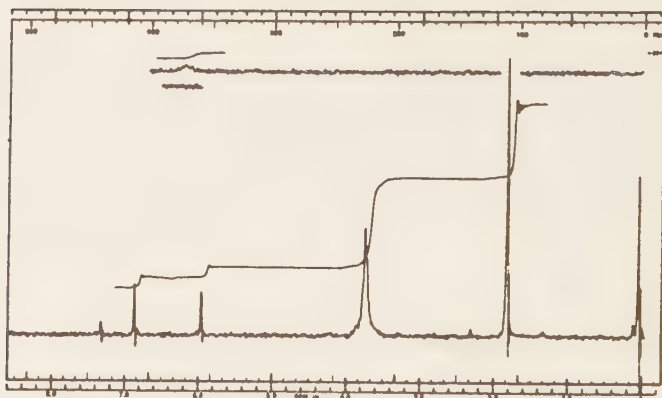
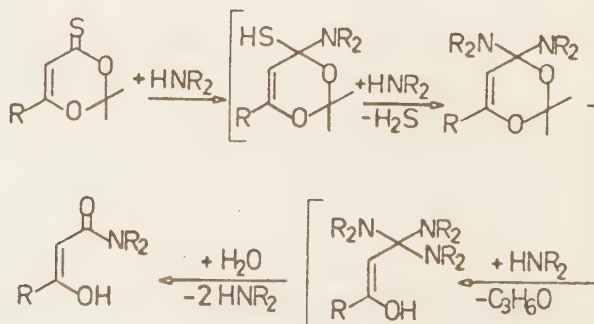


Abb. 8 NMR-Spektrum von 19 in CDCl_3

Im IR-Spektrum findet man die Bande der C=S-Schwingung bei 1580 cm^{-1} ; die C=O-Bande des tertiären Amids liegt mit einem Wert von 1600 cm^{-1} etwas niedrig, doch sollte dies mit der Enamid-Struktur von 19 hinreichend erklärbar sein.

Die Entstehung des Amids 19 statt eines erwarteten Thioamids wird mechanistisch verständlich, wenn man annimmt, daß der eigentlichen Aminolyse eine Esteraminalbildung vorausgeht. 19 wäre dann als Hydrolyseprodukt des intermediär gebildeten "Orthoamids" aufzufassen.

Schema:



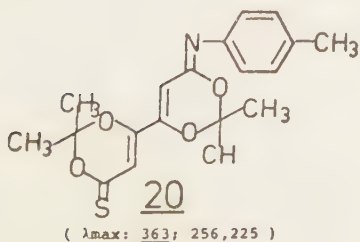
Grundsätzlich ähnlich verläuft die Umsetzung von 5 mit primären Aminen. Es scheint jedoch der Austausch des Schwefels gegen einen Alkylimino-Rest der Aminolyse des Ringsystems den Rang abzulaufen. Dies entspricht den Reaktionen von anderen Thioxoheterocyclen mit Aminen ³³⁻⁴¹), sowie Hydrazin ^{36,40,42-44}) und seinen Derivaten ^{36,40,42-47}).

Die Ergebnisse der Umsetzungen von 5 mit primären Aminen sind daher unter einer anderen Überschrift zusammengefaßt.

2.5.2. Reaktionen unter Knüpfung einer C=N-Bindung

Primäre Amine

Die Umsetzung der Bidioxinthione 5 und 9 mit primären aliphatischen oder aromatischen Aminen erfolgt bereits bei Raumtemperatur. In allen von uns untersuchten Fällen entsteht, wie die chromatographische Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigt, sehr rasch eine größere Zahl von Produkten. Von einem Hauptprodukt kann nur bei 2 Reaktionsansätzen gesprochen werden. Aus ihnen wurden die Verbindungen 20 und 21 erhalten.

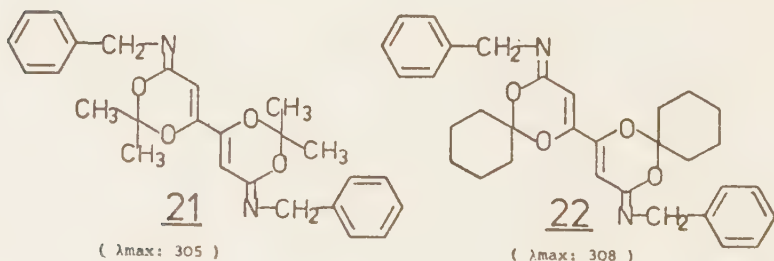


Zur Gewinnung von 20 läßt man 5 mit einem halben Äquivalent p-Toluidin in Methylenchlorid/Methanol 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen und arbeitet säulenchromatographisch auf.

Im präparativen Maßstab kann 20 nicht hergestellt werden.

Im NMR-Spektrum treten die Signale für die Vinylprotonen und die geminalen Methylgruppen in beiden Ringen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf. Die Bande des ungesättigten Iminolaktons bei 1650 cm^{-1} im IR-Spektrum von 20 ist nahezu genauso intensiv wie die der C=S-Schwingung bei 1580 cm^{-1} .

21 wird durch Eingießen einer methanolischen Lösung von Benzylamin in eine Lösung von 5 in Methylencchlorid und sofortigem Abdunsten bei Raumtemperatur in 57 %iger Ausbeute erhalten. Analog kann man aus 9 das Bi-Benzyliminodioxin 22 erhalten.



Im NMR-Spektrum von 21 sind, verglichen mit der Ausgangsverbindung 5, die Signale für die Vinyl- wie für die gem. Methylgruppen zu höherem Feld verschoben (Vinyl-H: $\Delta\delta=0,59\text{ ppm}$; gem. Methyl-H: $\Delta\delta=0,17\text{ ppm}$). Im IR-Spektrum von 21 (Abb. 9) dominiert die C=N-Schwingung des ungesättigten Iminolaktons bei 1670 cm^{-1} . Neben den Aromatenbanden ($1600, 1500, 750\text{ cm}^{-1}$) findet

man eine Bande bei 1460 cm^{-1} , welche den C-H-Schwingungen der Methylengruppen zuzuordnen ist.

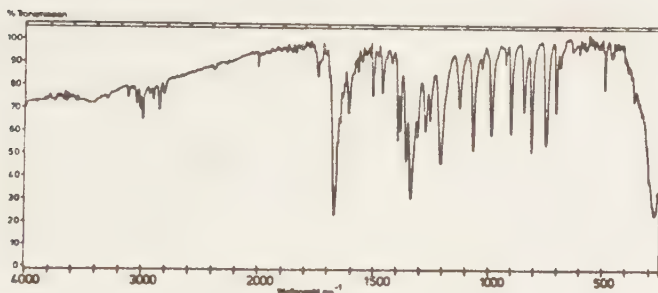
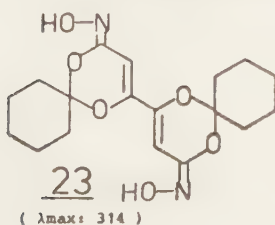


Abb. 9 IR-Spektrum von 21 in KBr

Hydroxylamin

5 reagiert rasch mit Hydroxylamin; es entsteht jedoch auch hier ein Produktgemisch, dessen Aufarbeitung nicht gelingt. 9 reagiert wie 5 mit Hydroxylamin (DC-Vergleich), doch lassen die Löslichkeitseigenschaften der entstehenden Produkte ein Umkristallisieren aus Alkohol zu.

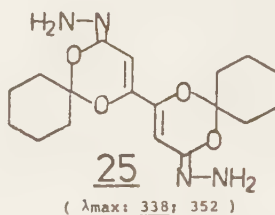
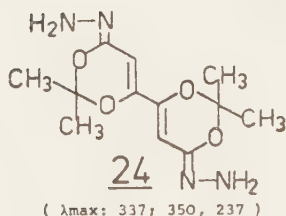
Aufgrund der spektroskopischen Daten (UV, IR, NMR, MS) und der Analyseergebnisse kann das Vorliegen eines



Bidioxin-oxims 23 als bewiesen angesehen werden. Im IR-Spektrum fehlt die C=S-Bande; die intensive und breite Bande der Oxim-OH-Schwingung tritt bei 3400 cm^{-1} und die C=N-Bande bei 1650 cm^{-1} auf.

Hydrazin und Hydrazin-Derivate

Hydrazinhydrat bildet mit 5 und 9 die erwarteten Dioxinyliden-"hydrazone" 24 und 25 in Ausbeuten von 90 % bzw. 50 % d.Th.. Die hohe Ausbeute an 24



erklärt sich wahrscheinlich aus der schlechten Löslichkeit der Verbindung, die so der Weiterreaktion mit überschüssigem Hydrazin entzogen wird.

Die IR-Spektren von 24 (Abb. 10) und 25 zeigen im Bereich der N-H-Stretschschwingungen drei scharfe Banden bei 3200, 3300 und 3380 bzw. 3400 cm^{-1} (25); die Bande der C=N-Doppelbindung zeigt sich bei 1615 (24) bzw. 1605 cm^{-1} (25).

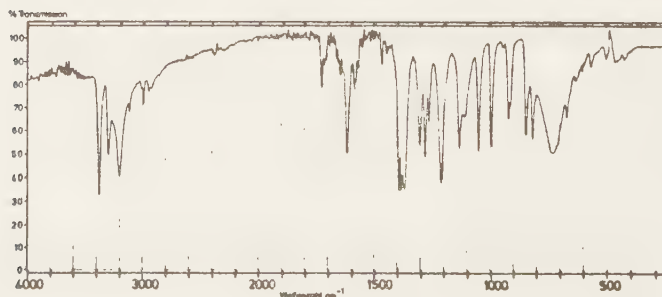
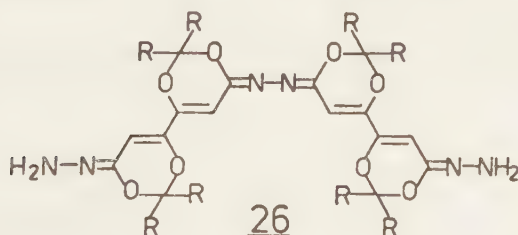


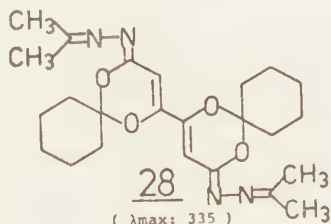
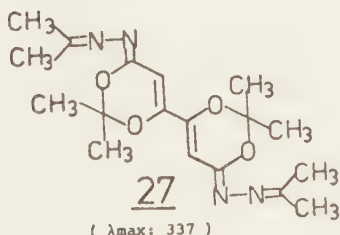
Abb. 10 IR-Spektrum von 24 in KBr

In den NMR-Spektren zeigen die "Hydrazone" 24 und 25 gute Übereinstimmung mit den Iminodioxinen 21 und 22. Die NH-Protonen zeigen breite, D₂O-austauschbare Signale bei $\delta=5,20$ ppm.

Daß nicht die Azine 26 vorliegen, wie dies nach den Beobachtungen bei entsprechenden Umsetzungen mit Thioisocumarinen ^{33,34,45,46}, der Fall sein



könnte, ist an der glatten Reaktion von 24 und 25 mit Aceton zu den Hydrazonen 27 und 28 ersichtlich.



Wie zu erwarten war, sind im IR-Spektrum die scharfen Banden der N-H-Stretch-Schwingung vollständig verschwunden und die Banden der C=N-Doppelbindung erscheinen - wie bei den Iminodioxinen - bei 1640 cm^{-1} .

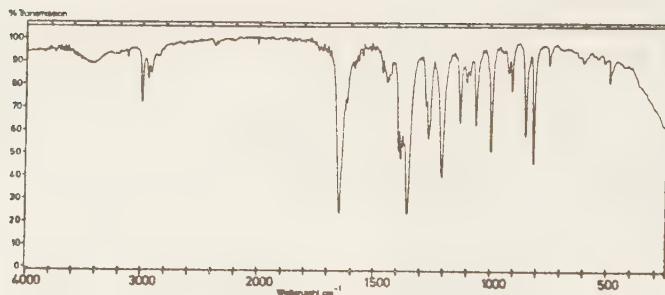
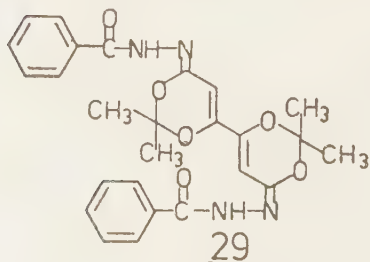


Abb. 11 IR-Spektrum von 27 in KBr

In den NMR-Spektren von 27 und 28 geben die Isopropylidengruppen 2 Signale bei $\delta=1,92$ ppm und $\delta=2,07$ ppm, was auf einen Anisotropieeffekt zurückzuführen sein dürfte. Den Protonen der Methylgruppen in "syn"-Position zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs wäre dann das Signal bei $\delta=1,92$ ppm zuzuordnen.

Mit Phenylhydrazin und N,N-Dimethylhydrazin geben die Dioxinthione 5 und 9 harzige Produktgemische, aus denen keine Komponenten rein isoliert werden konnten. Mit Benzhydrazid dagegen läßt sich 5 leicht umsetzen und



(λ_{max} : 367; 348,389)

liefert in 77 % Ausbeute das Benzhydrazidodioxin 29. Die analytischen und spektralen Daten entsprechen der Formulierung.

2.5.3. Reaktionen unter Knüpfung einer C=C-Doppelbindung

Von anderen Thioxo-Verbindungen sind verschiedene Wege der Verknüpfung zweier Moleküle unter Schwefeleliminierung bekannt; besonders gut untersucht sind die 4-Thiopyrone, aus denen mit verschiedenen Reagenzien Pyranylidenverbindungen hergestellt werden können.

Als wichtigste Beispiele derartiger C=C-Verknüpfungen seien hier nur die Umsetzungen mit aktiven Methylenverbindungen ⁴⁸⁻⁵²), Ketenen ^{48,53}) und Diazoalkanen ⁵⁴⁻⁶⁴) erwähnt.

Umsetzungen von 5 mit CH-Aziden

Die Kondensation der Bidioxinthione direkt mit den CH-Aziden in Eisessig/Acetanhydrid nach Eiden läßt sich nicht anwenden.

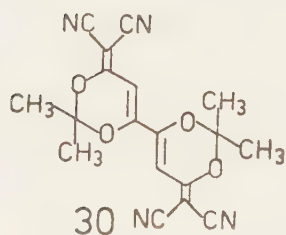
Dies führt zu Versuchen, eine bessere Aktivierung der Thioxocarbonylgruppe mit Alkylierungsreagenzien zu erreichen. Die Dioxinthione setzen sich z.B. mit Fluorsulfonsäuremethylester offensichtlich um, doch konnten die Alkylierungsprodukte nicht rein isoliert werden. Versuche, sie ohne Isolierung mit Methylenaktiven umzusetzen, führten zu schmierigen Produktgemischen, deren Trennung nicht möglich war.

Die Herstellung der gewünschten Dioxinylidenverbindungen gelingt jedoch mit Hilfe bestimmter Schwermetallsalze. Als besonders geeignet erweisen sich dabei die Acetate und Cyanide des zweiwertigen Quecksilber und Kupfer.

Über die Art dieser Katalyse kann nur soviel gesagt werden, daß sowohl die Anionen wie die Kationen der genannten Salze eine Rolle spielen. So sind einerseits Acetate und Cyanide von Blei und Silber weniger wirksam als die von Quecksilber und Kupfer, andererseits kommt auch den Chloriden und Carbonaten von Quecksilber und Kupfer geringere Aktivität als ihren Acetaten und Chloriden zu.

Malodinitril

Beim Erhitzen von 5 in überschüssigem Malodinitril



(λ_{max} : 417, 393, 442)

unter Zugabe von Kupfer-II-acetat erhält man in ca. 15 %iger Ausbeute das Bi-dicyanomethylenedioxin 30.

Im IR-Spektrum (Abb. 12) zeigen die Nitrilgruppen eine intensive und scharfe Doppelbande bei $2220/40 \text{ cm}^{-1}$.

Die intensivste Bande des Spektrums bei 1600 cm^{-1} ist den konjugierten C=C-Doppelbindungen zuzuordnen.

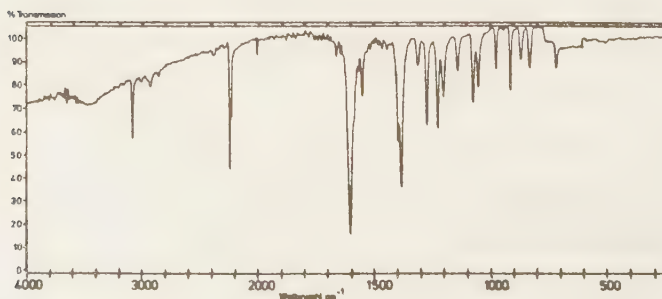


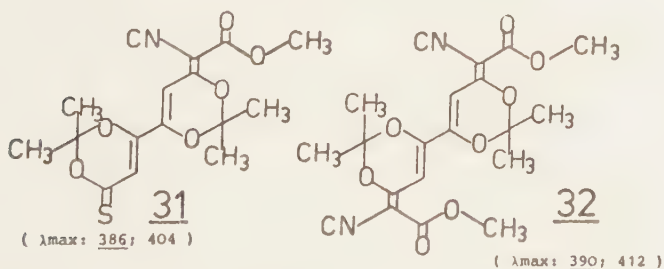
Abb. 12 IR-Spektrum von 30 in KBr

Im NMR-Spektrum erscheint das Signal der Vinylprotonen bei $\delta=6,95$ ppm, das Signal der geminalen Methylgruppen bei $\delta=1,90$ ppm. Beide Signale sind also verglichen mit der Ausgangsverbindung 5 um fast $0,15$ ppm zu tieferem Feld verschoben.

C y a n e s s i g e s t e r

Auch die Umsetzung von 5 mit Cyanessigsäuremethylester erfolgt in überschüssigem Reagenz als Lösungsmittel. In Ausbeuten zwischen 5 und 15 % erhält man zwei Produkte: eine orange-farbene, relativ gut kristallisierende Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 167°C (A) und ein gelbes, sehr fein kristallines Pulver mit einem Schmelzpunkt von 285°C (B).

Schon aufgrund dieser Unterschiede kann man vermuten, daß A die Struktur 31 und B 32 zukommt.



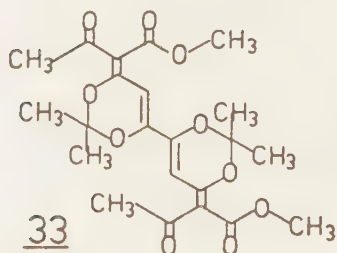
Im IR-Spektrum sind wohl bei 31, nicht aber bei 32 C=S-Banden ($1560/1160\text{ cm}^{-1}$) zu finden. Beide weisen Absorptionen der C $\equiv$ N-Schwingung ($2230/40\text{ cm}^{-1}$) und

der C=O-Schwingung - bei relativ hoher Wellenzahl, 1720 cm^{-1} - auf.

Im NMR-Spektrum zeigt 32 nur drei Signale, was für "symmetrische" Substitution spricht, wohingegen 31 fünf Signale aufweist. Es handelt sich offenbar um sterisch einheitliche Verbindungen; mit den Formulierungen soll keine sterische Festlegung getroffen werden.

Acetessigester

Die Umsetzung von 5 mit Acetessigester - unter gleichen Bedingungen wie in Cyanessigester - führt in 5 %iger Ausbeute zu 33. Es handelt sich um eine schwach gelb-



(λ_{max} : 383, 230)

liche Substanz vom Schmelzpunkt 196°C. Die Kondensation in 4-Stellung an beiden Ringen von 5 wird durch das einfache NMR-Spektrum mit 4 Signalen (Abb.13) und dem Fehlen der C=S-Bande im IR-Spektrum bewiesen. Auch

in diesem Fall findet man die C=O-Bande bei relativ

hoher Wellenzahl (1710 cm^{-1}).

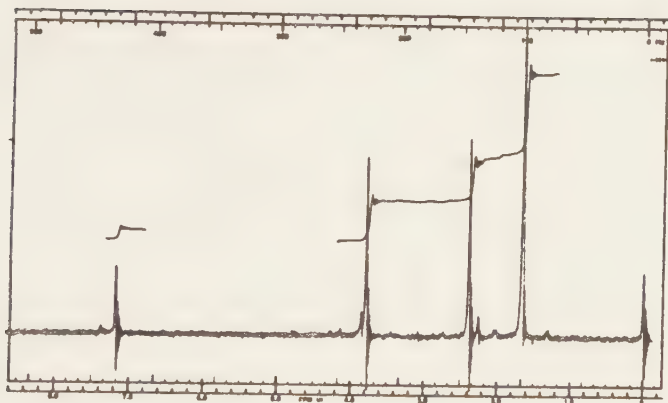
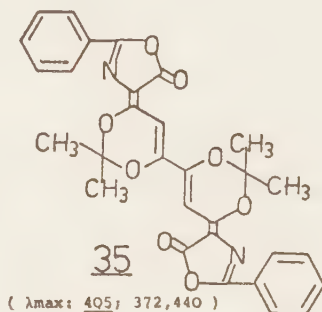
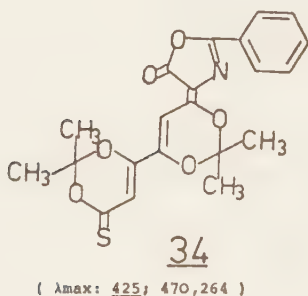


Abb. 13 NMR-Spektrum von 33 in CDCl_3

Hippursäure / 1,3-Oxazolin-5-on

Die Umsetzung von 5 mit dem aus Hippursäure und Acetanhydrid entstehenden Azlaktone erfolgt offenbar ebenfalls erst auf Zusatz von Quecksilber-II-cyanid in der gewünschten Weise. Die Beurteilung ist allerdings schwierig, da bereits nach kurzem Erhitzen der Komponenten zahlreiche Produkte chromatographisch nachweisbar sind. Die erwarteten, sehr schwer löslichen Substanzen entstehen auch bei Schwermetallkatalyse nur in kleiner Menge. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein kupferfarbenes Produkt (A) und ein purpurfarbenes Pulver (B), das von einer ebenfalls sehr schwer löslichen

Verunreinigung nicht völlig befreit werden kann. Beide zeigen sie im IR-Spektrum die für ungesättigte Azlaktone typische ⁵¹⁾ kurzwellige Doppelbande, in diesem Fall bei 1775 und 1745 cm^{-1} ; nur A weist aber eine scharfe C=S-Absorption bei 1180 cm^{-1} auf. Dies führt zur Formulierung von A als 34 und B als 35.



Die UV-Maxima von 34 und 35 (s.o.) liegen im selben Bereich wie die von Engelhard untersuchten Pyranyliden-Azlaktone ⁵¹⁾.

Im NMR-Spektrum von 34 erscheint das Vinylproton des Azlaktone-substituierten Dioxinringes ($\delta=7,73$ ppm) zu erheblich tieferem Feld verschoben als das Vinylproton des unsubstituierten Dioxinthionringes ($\delta=6,70$ ppm). Zum einen ist dies sicher mit einem Anisotropieeffekt zu erklären, doch dürfte darüber hinaus auch ein vermehrter Anteil polarer Grenzstrukturen an der Mesomerie des Gesamtsystems (fünf konjugierte Doppelbindungen) von Bedeutung sein.

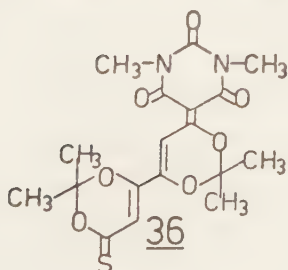
35 läßt infolge der Verunreinigung keine befriedigende Elementaranalyse zu. Ein NMR-Spektrum konnte wegen zu

geringer Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden. Schließlich bleibt durch die hohe Zersetzungstemperatur - die Substanz verändert sich bis 360°C nicht erkennbar - auch das Massenspektrum unbefriedigend. Es weist jedoch im Bereich bis zur Massenzahl 270 ($M^+/2$) große Ähnlichkeiten mit dem Spektrum von 34 auf.

N,N - D i m e t h y l b a r b i t u r s ä u r e

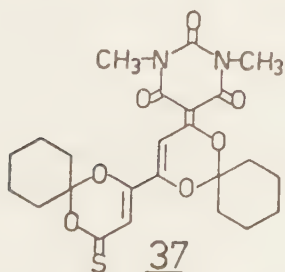
Das Dioxinthion 5 setzt sich in Acetanhydrid nur bei Schwermetallkatalyse mit N,N-Dimethylbarbitursäure um. Die Reaktion führt wiederum zu zahlreichen Produkten. Die säulenchromatographische Auftrennung des Ansatzes liefert geringe Mengen eines orangefarbenen Produktes vom

Schmelzpunkt 195°C (36).

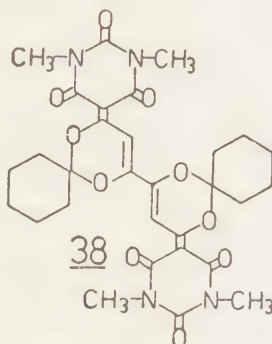


($\lambda_{\max}$: 420; 443, 278)

Das Dioxinthion 9 dagegen kondensiert unter sonst gleichen Bedingungen mit wesentlich besseren Ausbeuten mit N,N-Dimethylbarbitursäure. Es entsteht hauptsächlich 37 neben wenig 38



($\lambda_{\max}$: 419; 445, 282)



($\lambda_{\max}$: 436; 466, 256)

Die Struktur von 36 und 37 als Mono-Substitutionsprodukte ist aus der Elementaranalyse, den C=S-Schwingungsbanden in den IR-Spektren bei 1580 und 1175 cm^{-1} sowie den NMR-Spektren zu erkennen.

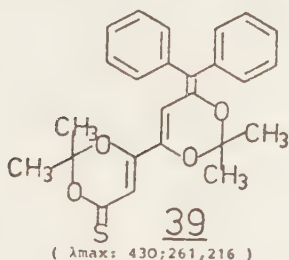
Im NMR-Spektrum von 40 ist die starke chemische Verschiebung des Signals für das Vinylproton am substituierten Dioxinring ($\delta=8,30$ ppm) auffällig. Der Einfluß des Substituenten (-J-Effekt und -M-Effekt) ist so stark, daß er auch im intakten Dioxinthionring eine Verschiebung der Vinylprotonenresonanz von $\delta=6,71$ ppm (im Bidioxinthion 5) nach $\delta=7,16$ ppm bewirkt. Die beiden N-Methylgruppen von 36 bewirken ein Doppelsignal bei $\delta=3,40$ ppm und 3,60 ppm. Bei 37 und 38 findet man dagegen für die N-Methylgruppen nur jeweils ein Singulett bei $\delta=3,38$ ppm.

Umsetzungen von 5 mit Ketenen

M. Peglow beschrieb 1968 die Umsetzung des 4H-Pyran-4-thions mit dem Chinolin-Addukt des Diphenylketens ⁴⁸). Unter Abspaltung von COS erhielt er in 50 % Ausbeute das 4-Diphenylmethylen-4H-pyran. In Abwandlung des von Peglow verwendeten Verfahrens setzten wir 5 in Methylenchlorid/Äther mit Diphenylelessigsäurechlorid und Triäthylamin um. Nach etwa 10-stündigem Rühren bei Raumtemperatur kann man geringe Mengen einer orangefarbenen Verbindung 39 isolieren.

Das IR-Spektrum zeigt scharfe Aromatenbanden bei 1600, 1500 und 770 cm^{-1} . Eine scharfe Bande bei 1625 cm^{-1} ordne

ich der C=C-Absorption zu. Banden bei 1560 und 1200 cm^{-1} lassen vermuten, daß in dem Produkt noch eine C=S-Funktion erhalten geblieben ist. Als Beweis können Analyse und



NMR-Spektrum gelten (Abb.14).

Das NMR-Spektrum weist zwei Singuletts für die beiden gem. Dimethylgruppen bei $\delta_1=1,71$ ppm und $\delta_2=1,64$ ppm auf. Die chemische Verschiebung der Vinylprotonen ist

bemerkenswert; das Signal des Vinylprotons des Diphenylmethylenedioxyringes erscheint bei $\delta=6,38$ ppm, das Vinylproton des Dioxinringes bei $\delta=6,57$ ppm. Für beide Protonen ist also eine Verschiebung des Signals - verglichen mit 5 ($\delta=5,71$ ppm) - zu höherem Feld zu beobachten. Dies wird allerdings verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die Mesomeriefähigkeit des Systems durch die Substitution eher eingeschränkt ist. Anders als bei den C=C-verknüpften Derivaten aus Umsetzungen mit methylenaktiven Verbindungen, kehrt sich bei dem Diphenylmethylen-derivat der Substituenteneffekt um und bewirkt eine Verstärkung der Abschirmung. Es wäre nun von Interesse gewesen zu sehen, welchen Einfluß die unsubstituierte Methylengruppe an Stelle eines Sauerstoff- oder Schwefelatoms hätte. Alle Versuche jedoch, 5 mit Keten selbst oder mit Acetylchlorid/Triäthylamin umzusetzen, scheiterten.

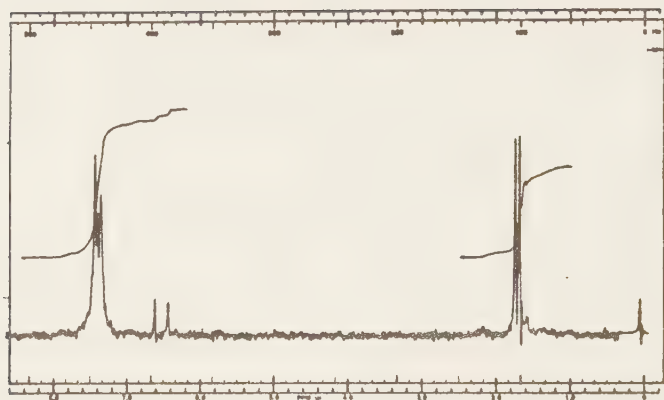
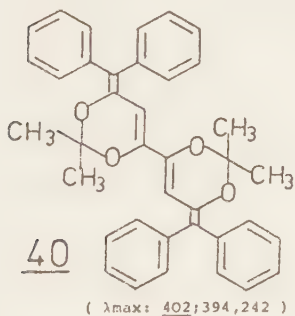


Abb. 14 NMR-Spektrum von 39 in CDCl_3

Umsetzungen von 5 mit Diazomethanderivaten

Umsetzungen von Thiocarbonylgruppen mit Diazomethanderivaten wurden insbesondere durch Arbeiten von Staudinger und Schönberg bekannt ^{54,56-59,62,63,65,66}. Es liegt daher nahe, 5 auch mit Diphenyldiazomethan umzusetzen, womit ein zusätzlicher Strukturbeweis für die Verbindung 39 erbracht wäre. 5 reagiert mit Diphenyldiazomethan in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei Raumtemperatur relativ träge. Trotzdem lassen sich auch bei dieser Umsetzung Nebenprodukte nicht vermeiden, so daß die völlige Reinigung einige Schwierigkeiten bereitet. Erstaunlicherweise bleibt die Reaktion von 5 selbst bei Überschuß an Diphenyldiazomethan auf der

Stufe der 1:1-Umsetzung stehen. Erst durch Zugabe von einem erheblichen Überschuß an Diphenyldiazomethan und etwas Kupfer-II-acetat läßt sich eine weitere Umsetzung zu 40 erzwingen. Wegen zahlreicher Nebenprodukte sind



die Ausbeuten an 40 relativ schlecht. Es erscheint allerdings denkbar, Reaktionsbedingungen und Isolierungsverfahren soweit zu optimieren, daß eine präparative Darstellung von 39 und 40 möglich werden könnte.

Im NMR-Spektrum von 40 (Abb. 15) zeigt sich ein noch stärker abschirmender Substituenteneinfluß auf die Vinylprotonen des Dioxinringes ($\delta=6,02$ ppm).

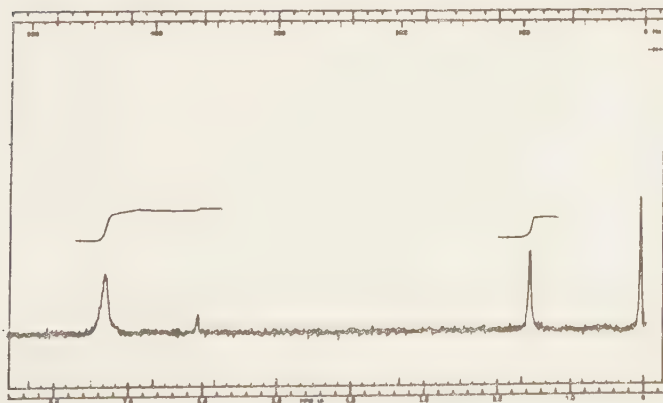


Abb. 15 NMR-Spektrum von 40 in CDCl_3

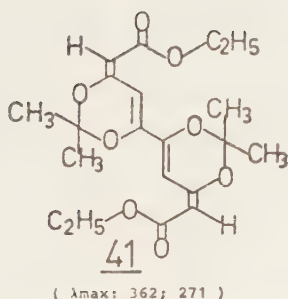
Das UV-Absorptionsmaximum von 40 ist gegenüber 39 um 18 nm hypsochrom verschoben. Die starke bathochrome Verschiebung bei der Derivatisierung von 5 zu 39 um 52 nm wird also bei der weiteren Umsetzung zu 40 teilweise wieder aufgehoben.

Mit Diazomethan selbst reagiert 5 sehr heftig, wobei eine Vielzahl gelber, roter und blauer Produkte entsteht. Leider gelingt es nicht, die Reaktion so zu steuern, daß ein bestimmtes Produkt bevorzugt gebildet wird. Isolierungsversuche aus den sehr komplexen Produktgemischen scheitern sowohl an der großen Zahl der Komponenten wie an deren Instabilität.

Im Dünnschichtchromatogramm des Ansatzes können neben eingesetztem 5 Anteile an 3, 6 und P sowie elementarer Schwefel nachgewiesen werden.

Diazoessigester reagiert erwartungsgemäß erheblich langsamer mit 5. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 100°C oder nach Zugabe von etwas Kupfer-II-acetat kann man geringe Mengen einer orangefarbenen Substanz vom Schmelzpunkt 187°C gewinnen.

Eine Absorptionsbande bei 1620 cm^{-1} im IR-Spektrum deutet auf die erwartete C=C-Verknüpfung (Estercarbonylbande bei 1695 cm^{-1}); da jedoch auch bei 1200, 1120 und 1140 cm^{-1} scharfe und intensive Banden auftreten, war die Frage, ob eine oder beide Thiocarbonylgruppen umgesetzt wurden, durch das IR-Spektrum nicht sicher zu entscheiden.



Das NMR-Spektrum (Abb. 16) klärt dies eindeutig zugunsten der symmetrischen Verbindung 41; es weist für die Methylgruppen des Dioxinringes nur ein Singulett (bei $\delta=1,62$ ppm) und für die Vinylprotonen nur zwei Singuletts

(C-H-Ring: $\delta=7,38$ ppm/C-H-exocyclisch: $\delta=5,29$ ppm) auf.

Dieses Ergebnis wird auch durch Massenspektrum und Analyse gestützt.

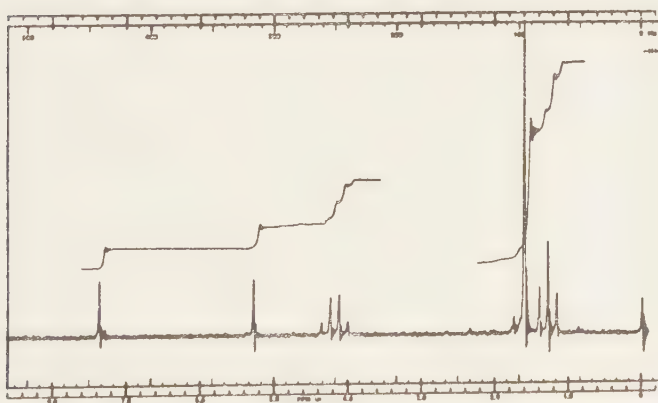


Abb. 16 NMR-Spektrum von 41 in CDCl_3

Mit der Anwendung von Schwermetallen muß im allgemeinen eine große Zahl von Nebenreaktionen, auch der Reagenzien mit sich selbst, in Kauf genommen werden. Zum einen muß ein deutlicher Überschuß an Reagens eingesetzt werden, zum anderen sind Reaktionstemperaturen erforderlich, bei denen die Thermolyse der Dioxinthione maßgeblichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen gewinnt. Beides erschwert darüber hinaus die Aufarbeitung der Ansätze und vermindert zusätzlich die tatsächlich erreichbaren Produktmengen.

Insgesamt ist zwar der Nachweis erbracht, daß die gesuchten Verbindungen herstellbar sind, die erhaltenen Ausbeuten sind indes so gering, daß die weitere Untersuchung dieser Verbindungen späteren Arbeiten vorbehalten bleiben muß.

Selbstkondensation

Bei der Herstellung des Bidioxinthions 5, bei den Versuchen, 5 zu thermolysieren und bei vielen anderen Reaktionen fällt das schon erwähnte violette Produkt P an (S. 4), dessen Reinigung nicht gelang, teils wegen seiner geringen Menge, teils wegen seiner Labilität bei chromatographischen Trennverfahren. Da es bei der Thionierung von 3 nur auftritt, wenn höhere Temperaturen angewendet werden, könnte es mit der Thermolysereaktion von 5 in Zusammenhang stehen.

Viele Versuche, diese violette Verbindung gezielt herzustellen, scheiterten. In größerer Menge scheint sie jedoch zu entstehen, wenn 5 mit Alkylierungsreagenzien, mit Natriumborhydrid oder Metallalkoholaten bzw. -phenolaten in Berührung kommt. Die Reaktionen von 5 mit Thiolaten und Thiophenolaten verlaufen jeweils unübersichtlich zu teerigen Produkten, doch entsteht dabei ein relativ hoher Anteil an P. Nach vielfacher Säulen- und Schichtchromatographie gelang es uns, etwa 15 mg der gesuchten Substanz rein zu isolieren.

Das UV-Spektrum weist durch die Lage des Maximums bei 534 nm auf ein langes System konjugierter Doppelbindungen hin.

Zwei verbreiterte Singulettts im NMR-Spektrum von P bei $\delta=1,78$ ppm und $\delta=1,41$ ppm entsprechen Signalen von Methylgruppen, ein Singulett bei $\delta=6,07$ ppm deutet auf ein Vinylproton. Der Bereich zwischen 6,43 ppm und 6,70 ppm, der leider stark durch Rauschsignale überlagert ist (Substanzknappheit), erweckt den Eindruck eines unregelmäßigen Quadrupletts. Die Integration deutet auf ein Signalverhältnis von 1 (Pseudoquadruplett) : 1 (Vinylproton) : 6 (Methylprotonen) : 6 (Methylprotonen). Diese Daten ähneln denen der Verbindung 39, d.h. die Untersuchungssubstanz dürfte (mindestens) je einen Dioxinthion- und einen Dioxinyldenring enthalten.

Diese Annahme wird durch das IR-Spektrum (Abb. 17) gestützt. Neben einer Bande bei 1590 cm^{-1} , die einer C=C-Doppelbindung zugeordnet werden könnte, zeigen sich die typischen Banden der C=S-Schwingung bei 1560 und 1160 cm^{-1} , die durch ihre Intensität das Spektrenbild beherrschen.

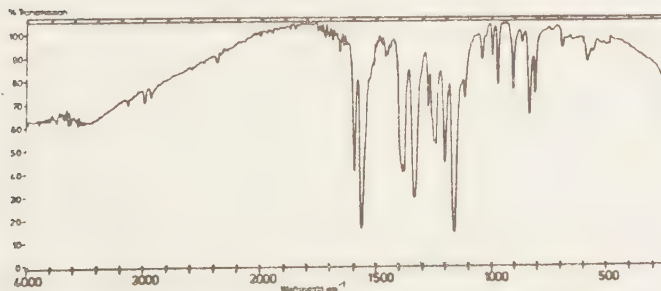
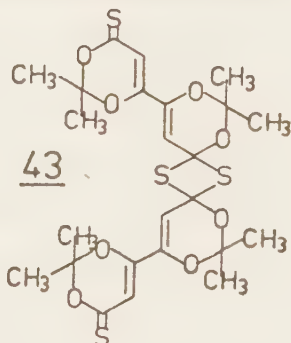
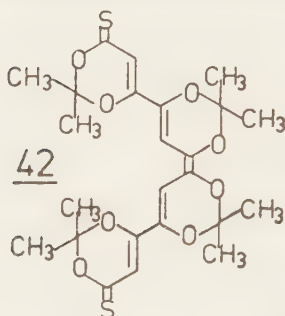


Abb. 17 IR-Spektrum von 42 in KBR

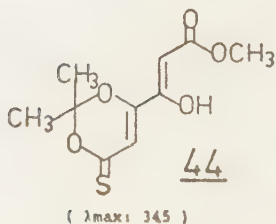
Die Frage, ob der gesuchten Verbindung die Struktur 42 oder 43 zukommt, kann durch Massenspektrum und Analyse leicht zugunsten von 42 entschieden werden.



2.6. Umsetzungen mit dem Dioxinthiondioxinon 6

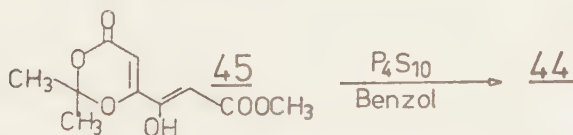
6 und 8, die nur einfach thionierten Derivate der Bidioxinone 3 und 7, sind von Interesse, da aus Umsetzungen mit Nukleophilen zu erkennen sein sollte, ob dabei bevorzugt das Dioxinon- (Ring I) oder das Dioxinthionsystem (Ring II) angegriffen wird.

2.6.1. Alkoholyse



Als Hauptprodukt der Alkoholyse mit einem Äquivalent Natriummethylat erhielten wir 44, was auf eine erhöhte Stabilität des Dioxinthions gegen "harte" Nukleophile zu deuten scheint.

Im IR-Spektrum ist die Bande der C=S-Schwingung nun bei 1570 cm^{-1} zu finden, die Bande des offenkettigen Ester-carbonyls bei 1650 cm^{-1} , die der Methoxigruppe bei 1365 cm^{-1} . 44 liegt in CHCl_3 vollständig enolisiert vor, wie das NMR-Spektrum (Abb. 18) zeigt. Das Singulett bei $\delta=11,63\text{ ppm}$, welches nach D_2O -Zusatz verschwindet, ist dem Proton der Hydroxylgruppe zuzuordnen. Das Protonensignal der gem. Dimethylgruppe bei $\delta=1,77\text{ ppm}$ bestätigt das Vorliegen eines intakten Dioxinthionringes, ebenso wie die starke paramagnetische Verschiebung des Signals für das ring-ständige Vinylproton ($\delta=6,82\text{ ppm}$). Die chemische Ver-schiebung des olefinischen Protons in der Seitenkette ist mit einem Wert für $\delta=5,78\text{ ppm}$ nahezu identisch mit der des entsprechenden Protons in 45 ($\delta=5,77\text{ ppm}$).



Für die Struktur von 44 ist auch beweisend, daß es durch Thionierung von 45 erhalten werden kann.

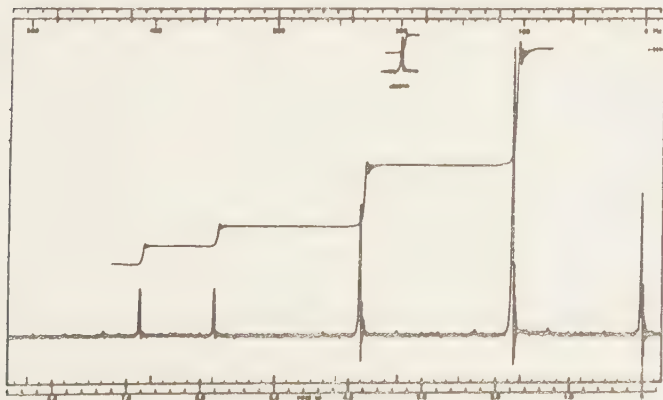
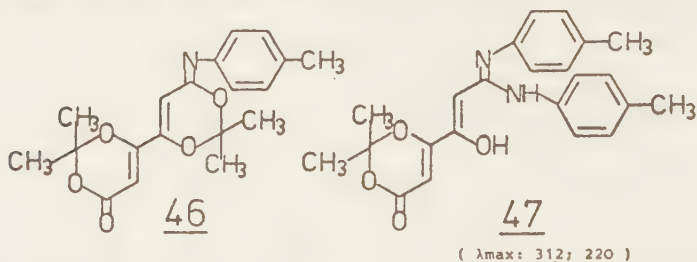


Abb. 18 NMR-Spektrum von 44 in CDCl_3

2.6.2. Aminolyse

Ein der früher erwähnten Verbindung 20 analoges Umsetzungsprodukt 46 mit p-Toluidin kann nicht isoliert werden. Statt dessen erhält man in guten Ausbeuten 47:



Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß das Iminolakton 46 in einer ersten Reaktionsphase entsteht und in einer zweiten zum Amidin 51 aminolysiert wird. Würde der Reaktionsweg über eine Orthoamidbildung (vergl. Schema S.18) verlaufen, so wäre als Endprodukt eher ein Amid statt des tatsächlich gefundenen Amidins zu erwarten. Die weitergehende Alternative, Aminolyse des Dioxinthions zum Thioamid und anschließende Amidinbildung, erscheint weniger wahrscheinlich. Einmal spricht gegen diese Annahme die von uns sonst stets beobachtete größere Stabilität des Dioxinthionrings (im Vergleich zum Dioxinonring) gegen Nukleophile. Andererseits ist nach den Literaturangaben ^{67,68}) davon auszugehen, daß die Umwandlung eines Thioamids zu einem Amidin nur schwer zu erreichen ist.

Im IR-Spektrum sind die Schwingungsbanden bei 3340 cm^{-1} (N-H), 1630 , 1615 und 1600 cm^{-1} (N=C-N) und 1715 cm^{-1} (C=O) für 47 charakteristisch.

Im NMR-Spektrum von 47 (Abb. 19) treten die Signale der Protonen des Dioxinonringes in den üblicherweise beobachteten Resonanzbereichen auf. Die Protonen der OH- und NH-Funktion in der Seitenkette ($\delta_{\text{OH}}=13,17$ ppm; $\delta_{\text{NH}}= 6,60$ ppm) sind mit D_2O austauschbar. Das Vinylproton der Seitenkette ist schwächer paramagnetisch verschoben ($\delta=5,43$ ppm) als in den Verbindungen 45 und 19.

Im Massenspektrum fehlt das Signal des Molekülions; schwerstes Fragment ist das Teilchen der relativen Masse $m/e=334$ (M^+ - Aceton). Die Instabilität des Molekülions bei Dioxinon-Derivaten ist nach unseren sonstigen Erfahrungen etwas überraschend, aber keineswegs unbekannt ⁶⁹⁾.

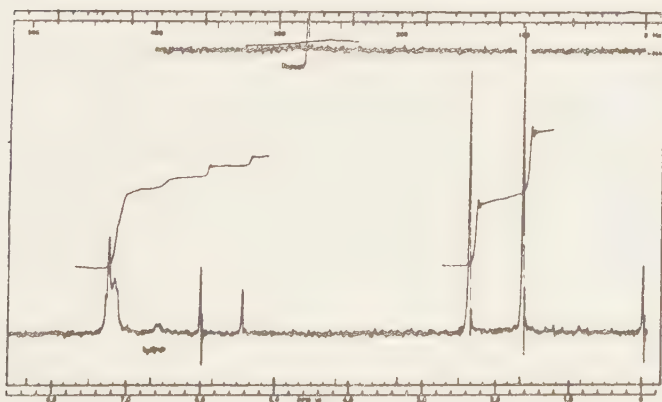


Abb. 19 NMR-Spektrum von 47 in CDCl_3

Eine Nebenreaktion: Oxidation des p-Toluidins

Am Rande soll hier eine Beobachtung erwähnt werden, die wir bei Versuchen, 5 und 6 mit p-Toluidin umzusetzen, machten. Da sich die Anwesenheit von Kupfer-II-acetat in vielen Fällen als reaktionsbeschleunigend auf die Derivatisierung der C=S-Funktion erwiesen hatte, setzten wir einem Ansatz statt des freien Amins eine Lösung von Cu-II-acetat und p-Toluidin in Methylenchlorid als Reagens zu. Auf die Hauptreaktion blieb der Cu-II-acetatzusatz ohne Einfluß. Als Nebenprodukt konnten wir nach mehrtägigem Stehenlassen im verschlossenen Gefäß ein rotes Produkt im Reaktionschromatogramm beobachten, welches wir nach Säulenchromatographie in Form orangefarbener Kristallnadeln (Schmp. 133°C) isolierten.

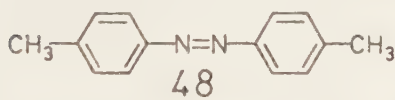
Im UV-Spektrum (CH_2Cl_2) fanden wir das Maximum bei 334 nm (Nebenmaxima bei 237 und 435 nm).

Das IR-Spektrum zeigt nur die typischen Banden eines p-substituierten Aromaten bei 1600, 1510 und $825\text{--}815\text{ cm}^{-1}$.

Im NMR-Spektrum ist bei $\delta=2,42\text{ ppm}$ ein Singulett, bei $\delta=7,67\text{ ppm}$ ein Multiplett in einem Flächenverhältnis von 3:4 zu finden.

Im Massenspektrum tritt bei $m/e=210$ das Molekülion, begleitet von intensiven Ionen $M^{+}+1$ und $M^{+}+2$ auf; die Schlußfolgerung, daß es sich um das 4,4'-Dimethylazobenzol (48) handeln müsse, wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Es zeigte sich, daß p-Azotoluol reproduzierbar aus der Lösung von p-Toluidin und Cu-II-acetat in Methylenchlorid erhalten werden kann, ohne daß die Zu-

gabe von 5 oder 6 darauf einen Einfluß hatte.



48 ist eine schon lange bekannte Verbindung ⁷⁰⁾, die, wie 1939 ⁷¹⁾ gefunden

wurde, beständige cis- und trans-Isomere bildet. Diese Feststellung erklärt die in früheren Veröffentlichungen erheblich schwankenden Schmelzpunkte.

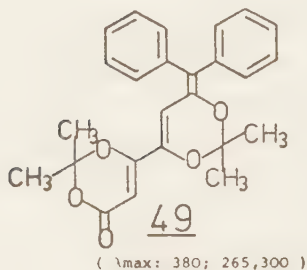
48 wurde ursprünglich durch reduzierende Kupplung zweier Moleküle Nitrotoluol mit Natriumamalgam ⁷²⁾ hergestellt. 1901 gelangt E. Börnstein ⁷³⁾ durch Oxidation des p-Toluidins mit Blei- bzw. Manganperoxid zum p-Azotoluol. 1963 beschreibt L. Horner ⁷⁴⁾ die Bildung von p-Azotoluol durch Oxidation von p-Toluidin mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Metallalkoholaten; er vermutet einen radikalischen Reaktionsmechanismus.

Der günstige Einfluß von Kupfersalzen auf die Oxidation oder Autoxidation von p-Toluidin (und anderen Stickstoff-Verbindungen ⁷⁵⁻⁷⁷⁾ wird mehrfach erwähnt: Pfeil und Schmidt ⁷⁸⁾ untersuchten die metallkatalysierte Azotoluolbildung mit Peressigsäure und schreiben dem Kupfersalz katalytische Oxidationswirkung auf das intermediär entstehende Hydroxylamin zu. Terentev und Mogilyanskii ^{79,80)} erhielten 48 in 95 % Ausbeute in Pyridin bei Gegenwart von Cu-I-Cl mit Luftsauerstoff; die Autoren fanden aber zugleich, daß Kupfer-II-Salze unwirksam sind. Dem muß nach unserem Befund ausdrücklich widersprochen werden.

Unter den von uns gewählten Bedingungen dürfte Cu-II-acetat als Katalysator und Oxidationsmittel dienen.

2.6.3. Umsetzung mit Diphenyldiazomethan

6 läßt sich mit Diphenyldiazomethan nur schwer umsetzen, der Zusatz von gepulvertem Kupfer oder Kupfer-II-acetat ist in jedem Fall erforderlich. Nach säulen-chromatographischer Trennung kann in geringen Ausbeuten 49 erhalten werden.

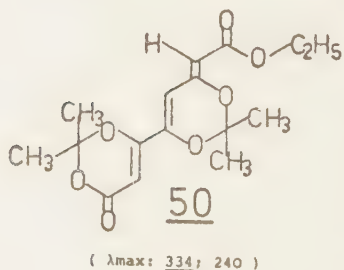


Die Bande der C=O-Schwingung findet sich im IR-Spektrum bei 1750 cm^{-1} , die der C=C-Schwingung bei 1640 cm^{-1} . Die Aromatenprotonen liefern ein scharfes NMR-Signal bei $\delta=7,28\text{ ppm}$. Das Vinylproton des Dioxinonringes

($\delta=5,72\text{ ppm}$) ist ebenso wie das des Dioxinylidenringes ($\delta=6,27\text{ ppm}$) verglichen mit 6 um etwa 0,6 bzw. 0,3 ppm diamagnetisch verschoben; die Methylgruppen beider Ringe liefern ein kaum merklich gesplittetes Singulett bei $\delta=1,63\text{ ppm}$.

2.6.4. Umsetzung mit Diazoessigester

Die Umsetzung von 6 mit Diazoessigester verläuft mit so geringer Ausbeute, daß wir kein NMR-Spektrum aufnehmen konnten.



UV-Spektrum und IR-Spektrum

(Abb. 20; $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}=1735\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{C=C}}=1625\text{ cm}^{-1}$) deuten auf die Struktur 50, welche auch in guter Übereinstimmung mit den Analysenwerten und dem Massenspektrum steht.

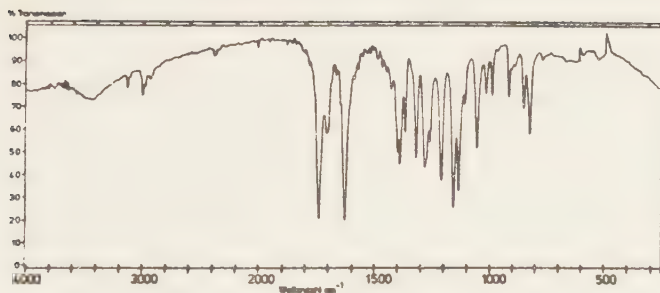


Abb. 20 IR-Spektrum von 50 in KBr

Die bisherigen Ergebnisse von Umsetzungen des Dioxin-thiondioxinons 6 weisen darauf hin, daß Dioxinthione bevorzugt an der Thioxocarbonylgruppe unter Umwandlung der C=S-Funktion in eine C=X-Funktion angegriffen werden; der nukleophile Angriff auf Dioxinone dagegen führt zur Ringöffnung[†]).

In Zusammenfassung aller erwähneter Reaktionen der Bidi-oxinthione ist festzuhalten, daß sie als Acylthioketen-Präkursoren kaum in Frage kommen. Aufgrund der größeren Polarisierbarkeit der Thioxogruppe dürfte die Fixierung

[†]) Bei diesem Vergleich ist ein Vorbehalt angebracht. Die NMR-Spektren aller 4,4'-unsymmetrisch substituierten Dioxinderivate zeigen, daß die Derivatisierung am Ring I zu Verschiebungen der Protonenresonanzsignale auch am nicht attackierten Ring II (verglichen mit den jeweiligen symmetrischen Ausgangsverbindungen) führen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß durch die unterschiedliche Substitution an Ring I und II die Reaktionsneigung sowohl des Dioxinon- wie des Dioxinthionringes -verglichen mit dem jeweiligen symmetrischen Molekül- merklich beeinflußt wird.

der π -Bindungen des Systems erheblich vermindert sein.

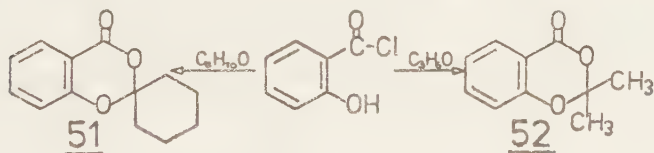
Für ein hohes Maß an Mesomeriefähigkeit in dem π -Elektronensystem, das über die konjugierten Ring-Doppelbindungen die beiden Thioxogruppen verbindet, sprechen nicht zuletzt die δ -Werte der Vinylprotonen, deren chemische Verschiebung zu tieferem Feld sogar noch zunimmt, wenn das S-Atom durch andere mesomeriefähige Reste $=N-R$ oder $=C \begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix}$ ersetzt wird. Ob dabei das ganze Ringsystem in die Mesomerie einbezogen wird, kann offen bleiben, doch spricht dafür eine spürbare Erhöhung seiner thermischen Belastbarkeit.

Die Bildung der Imino-dioxine erinnert formal an das Verhalten von Thioketonen ^{67,68,81,82}). In der Reaktionsweise der Dioxinthione gegen Hydrazinderivate, CH-Azide Diazomethanderivate und Ketene ist eine Parallele zu der von α - und γ -Thiopyronen bzw. deren Benzoderivaten zu erkennen.

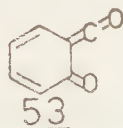
Wenn für die beobachtete Stabilitätszunahme eine Erhöhung der Mesomeriefähigkeit von Bedeutung sein sollte, so müßte dies bei Benzodioxinthionen noch stärker ausgeprägt sein. Es schien daher wünschenswert, derartige Verbindungen in die Untersuchungen einzubeziehen. Da Verbindungen dieses Typs anscheinend nicht bekannt sind, sollte ihre Herstellung durch Thionierung von Benzodioxinonen versucht werden.

3. Benzoxathiinithione und Benzoxathiinone

Benzodioxinone wurden erstmals 1947 durch D.T. Mowry und Mitarbeiter hergestellt ⁸⁶); eine ergiebige Synthese beschreiben 1964 E. Ziegler und Hanus ⁸³) durch Umsetzung von Salizyloylchlorid mit Carbonylverbindungen

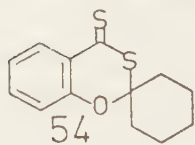


E. Ziegler und Mitarbeiter untersuchten die Reaktionen dieser Verbindungen: bei der Thermolyse des Salizyloylchlorids, indirekt auch bei dessen Cycloadditionsprodukten, konnten sie das Acylketen 53 erhalten, bzw. mittels IR-Spektroskopie nachweisen ^{84,85}).

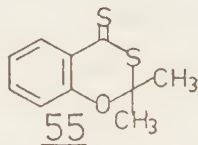


Die Thionierung von 51 und 52 wurde bisher nicht versucht, gelingt aber leicht durch längeres Erhitzen dieser Verbindungen mit P_4S_{10} in Benzol oder Toluol. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt in beiden Fällen ein violetter, öliger Rückstand, der nicht unzersetzt destillierbar ist. Nach Säulenchromatographie erstarrt das Thionierungsprodukt von 51 zu groben, roten Kristallen vom Schmelzpunkt $64^{\circ}C$; das Thionierungsprodukt von 52 bleibt auch nach sorgfältiger Reinigung ölig; nach Analyse und Spektraldaten handelt es sich um die Substanzen

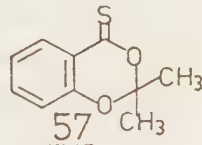
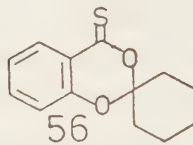
54 und 55 und nicht um die eigentlich erwarteten Verbindungen 56 und 57.



(λ_{max} : 306; 364,539)



(λ_{max} : 306; 364,538)



Die Thionierung des Carbonylsauerstoffs ist in den IR-Spektren, die im übrigen denen der Ausgangsverbindungen ähneln, am Fehlen der C=O-Schwingungsbande bei 1740 bzw. 1730 cm^{-1} zu erkennen. Die Lage der C=S-Absorption kann jedoch wegen zahlreicher Banden im Bereich zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} nicht exakt bestimmt werden.

In den NMR-Spektren (vergl. Abb. 21) zeigt sich eine paramagnetische Verschiebung des Signals für das Proton am C-5-Atom von 0,4 ppm, verglichen mit den jeweiligen Ausgangsverbindungen. Dies entspricht sehr genau den aus der Literatur bekannten Signallagen vergleichbarer Moleküle ⁹²⁾.

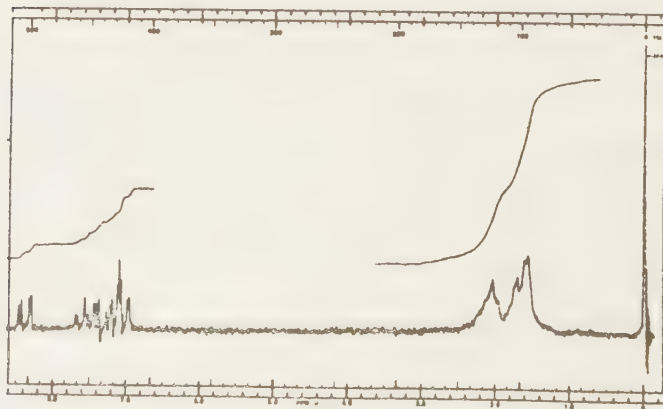
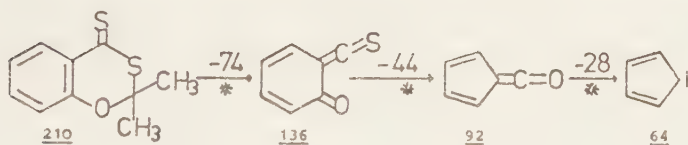


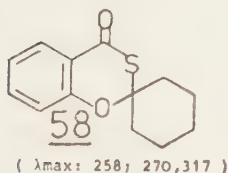
Abb. 21 NMR-Spektrum von 54 in CDCl_3

Aus den Massenspektren ergibt sich, daß das zweite Schwefelatom in 3-Position steht. Die Abspaltung eines Fragments $m/e=74$ (Thioaceton) führt zu einem Acylthioketen ($m/e=136$). Dieses verliert Kohlenmonosulfid ($m/e=44$) und bildet unter Ringverengung das Cyclopentadienylketen ($m/e=92$).



Die Zweifachthionierung von Carbonsäureestern mit Phosphorpentasulfid wurde schon mehrmals beobachtet: Die Cyclisierung von o-substituierten Benzoesäureestern bzw. N-acyl-Anthranilestern führt zu Dithioisocumarinen bzw. Benzothiazinthionen ^{34,87-89}; auch Laktone selbst wurden mit P_4S_{10} in Dithiolaktone übergeführt ^{90,91,95}).

Wie andere Thiocarbonylverbindungen läßt sich 56 nach der üblichen Methode ⁹³) mit Quecksilber-II-acetat in Chloroform/Eisessig zum Benzoxathiinon 58 entschweifeln; 58 ist eine schwach gelbliche Substanz, die sich gut aus



Alkohol umkristallisieren läßt. Ihr Schmelzpunkt liegt mit 87°C um 15°C über dem von 54, weshalb ein Rück-austausch beider Schwefelatome ausgeschlossen werden kann.

Die Thiol-Laktonstruktur läßt sich leicht im IR-Spektrum nachweisen; die Lage der $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1640 cm^{-1} entspricht den üblichen Werten ⁹¹).

Im NMR-Spektrum (Abb. 22) fällt der Einfluß der Hetero-atome in 1- und 3-Position auf die chemische Verschie-

bung des C-5-Protons auf. Dessen Multiplettsignal ist bezogen auf 54 um 0,36 ppm diamagnetisch verschoben (vergl. Tab. 3, S.58).

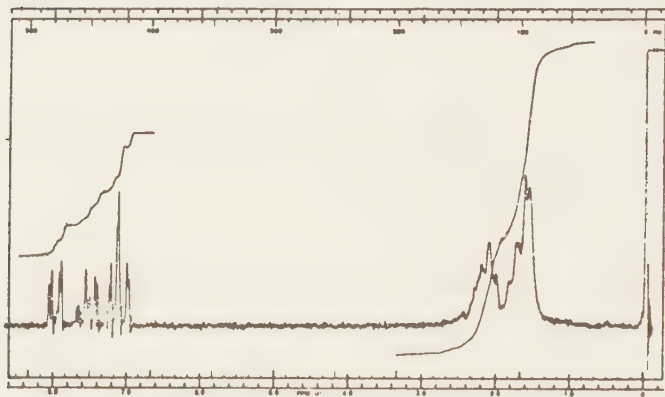
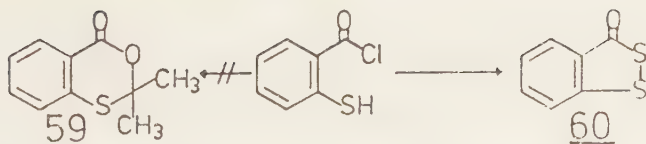


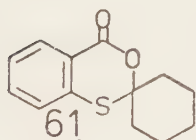
Abb. 22 NMR-Spektrum von 58 in CDCl_3

Erwartungsgemäß ist im Massenspektrum die Abspaltung eines Cyclohexanthionions ($m/e=114$) und das Auftreten eines Signals für das Acylketen 53 zu beobachten. Das Stellungsisomere von 58, das 3,1-Benzoxathiinon (61), ist noch nicht beschrieben. Um seine Spektraldaten kennenzulernen und sie mit denen von 58 zu vergleichen, versuchten wir dieses ebenfalls herzustellen.

Synthesen von Benzoxathiinonen aus o-Merkaptobenzoesäurederivaten und Carbonylverbindungen sind mehrfach beschrieben worden (¹⁰⁵⁻¹¹⁴), doch blieb die Anwendbarkeit dieser Reaktionen im wesentlichen auf Aldehyde beschränkt (¹⁰⁵⁻¹¹⁰). Bei dem Versuch, das Benzoxathiinon 59 in ähnlicher Weise wie 52 herzustellen, erhielten Ziegler und Mitarbeiter stets nur das Benzodithiolanon 60.



S. Oae und Mitarbeiter gelang 1974 die Herstellung von 59 aus dem i-Propyl-o-carboxiphenyl-sulfoxid in 95 %-iger Ausbeute ¹¹⁴⁾.



(λ_{max} : 258; 270, 317)

Wie wir fanden, läßt sich 61 in 73 % Ausbeute aus Mercaptobenzoesäure und Cyclohexanon durch Erhitzen in Toluol am Wasserabscheider herstellen.

Im Massenspektrum von 61 tritt das Fragment $m/e=136$ des Thioacylketens auf.

Im NMR-Spektrum von 61 (Abb. 23) ist deutlich der Einfluß des Schwefelatoms in 1-Position auf die Verschiebung des C-5-Protonensignals zu erkennen. Dieses liegt um 0,2 ppm bei tieferem Feld als das entsprechende Signal von 51; nach den Beobachtungen anderer Autoren ⁹²⁾ an vergleichbaren Molekülen war eine solche Verschiebung bis zu 0,28 ppm zu erwarten.

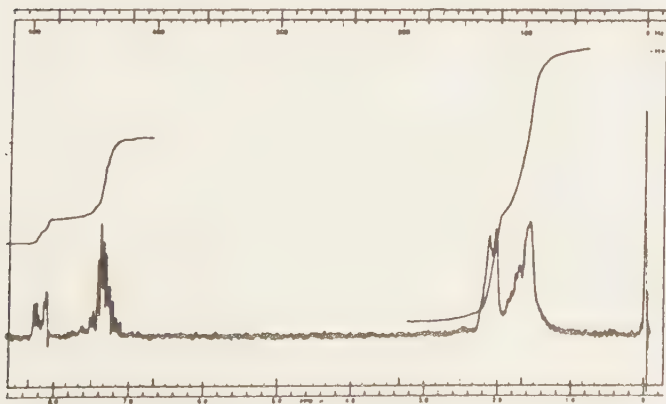


Abb. 23 NMR-Spektrum von 61 in CDCl_3

4. Nebenprodukte der Thionierung von Benzodioxinonen

Die bei der Schwefelung von 51 bzw. 52 erhaltenen, in Benzol nicht gelösten "Thionierungsrückstände" sind intensiv rot. Mit Aceton kann man gefärbte Substanzen herauslösen; aus 51 erhält man eine kristalline, kirschrote (A), aus 52 eine braunviolette Substanz (B). Anfangs vermuteten wir, daß es sich um Primärprodukte der Thionierung, nämlich die Benzodioxinthione 56 und 57 handeln könnte. Um diese Annahme zu überprüfen, machten wir mehrere Ansätze in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne HCl-Begasung. Es zeigte sich, daß in jedem Fall die zweifache Thionierung eintritt; A und B waren nur in Reaktionsansätzen nachweisbar, welche einige Zeit bei höheren Temperaturen (ab etwa 100°C) gehalten wurden. Es dürfte sich daher nicht um Vorstufen der Benzoxathiinthione 56 bzw. 57 handeln.

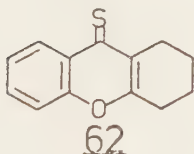
A besitzt einen Schmelzpunkt von 115°C; das Absorptionsmaximum im UV-Spektrum liegt bei 376 nm. Im IR-Spektrum findet man die intensive Doppelbande von Salizylsäurederivaten bei 1610/1560 cm^{-1} und ein Doppelsignal bei 1160 cm^{-1} , welches wir einer C=S-Schwingung zuordnen. Im NMR-Spektrum erscheinen neben dem Aromatenmultiplett zwei weitere Multipletts bei $\delta_1=1,86$ ppm und $\delta_2=2,80$ ppm. Die relativen Flächen der drei Signalgruppen verhalten sich wie 1:1:1. Die wichtigsten Fragmente des Massenspektrums sind:

Verb. A: 216 (M^+), 201, 183, 168/167, 121, 115, 108

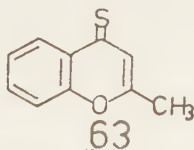
Da das Moleküllion um die Massendifferenz $\text{m}/\text{e}=34$ leichter ist als das Hauptprodukt 54, interpretieren wir diese

Massendifferenz formal als H_2S -Abspaltung.

Der relativ intensive Peak $m/e=183$ (M^+-33) deutet auf den Verlust einer SH-Gruppe in fragmentierungsgünstiger Position. Auch dies spricht eher für eine Thiocarbonylfunktion in A als für heterocyclisch gebundenen Schwefel. Formal sollte also A aus 54 durch Verlust des Ring (schwefel)-atoms-3 und zweier Protonen des Cyclopentamethylen-Substituenten (NMR-Integral) konstruierbar sein. Diese Annahmen führten uns zu der Formulierung 62 für A; B dürfte aus Analogiegründen die Struktur 63



(λ_{max} : 376; 294,228) (λ_{max} : 373; 284,221)



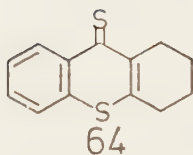
besitzen. Den Beweis dafür konnten wir durch Synthese auf anderem Wege, nämlich aus 2-Methylchromon [†]) mit P_4S_{10} in

siedendem Toluol ¹¹⁵⁾ erbringen. 62 ist m.W. im Gegensatz zu seinem Sauerstoffanalogon, dem Tetrahydroxanthen-9-on, noch nicht beschrieben.

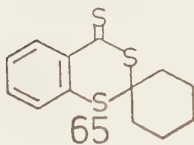
5. Die Thionierung des Benzoxathiinons 61

Die Entstehung der Thiochromonderivate 62 und 63 wirft eine neue Fragestellung auf. Wenn die Chromonbildung eine allgemeine Begleitreaktion der Dithionierung von Benzodioxinonen ist, sollte sie auch bei der Thionierung des Benzoxathiinons 61 eintreten und zur Bildung des Tetra-

[†]) 2-Methylchromon wurde uns von Herrn Prof. Dr. F. Eiden, dem wir an dieser Stelle nochmals herzlich danken, zur Verfügung gestellt.



(λ_{max} : 420; 247,296)



(λ_{max} : 304; 363,536)

hydrothiaanthracen-9-thions führen. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Aufgrund seiner besseren Löslichkeit in Benzol tritt 64 allerdings zusammen mit dem erwarteten Dithionierungsprodukt 65 auf. Daneben enthält das Filtrat des Ansatzes ein weiteres Produkt, welches durch

seine intensiv gelbe Farbe und seinen unangenehmen Geruch auffällt und die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs sehr erschwert. Alle drei Hauptprodukte zeichnen sich durch ihre Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln aus; ihre Trennung gelingt auch säulenchromatographisch nicht vollständig. Bei der Komponente mit dem niedrigsten Rf-Wert (Kieselgel/Benzol:Tetra 1:1) handelt es sich um 64, welches sich anschließend leidlich aus Aceton umkristallisieren läßt (Blauviolette Kristallnadeln, Schmp. 130°C).

Im IR-Spektrum von 64 findet man neben einer intensiven Bande bei 1600 cm^{-1} (Aromatenschwingungen) Banden der C=S-Schwingung bei 1560 cm^{-1} und 1180/1160 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum von 64 beobachtet man die erwartete deutliche Verschiebung des C-5-Protons (verglichen mit 62) um 0,41 ppm zu tieferem Feld.

Die Reinigung des Dithionierungsproduktes 65 ist außerordentlich schwierig; erst nach mehrfacher Chromatographie über eine Aluminiumoxidsäule mit Petroläther als Eluens erhält man geringe Mengen 65 als violettes Öl. Da eine völlige Reinigung nicht erreicht werden

konnte, mußten wir auf eine Analyse verzichten; die Strukturzuordnung ist aufgrund der Spektraldaten dennoch als gesichert anzusehen:

Das IR-Spektrum von 65 ist dem von 54 sehr ähnlich, doch fehlt die C-O-C-Bande bei 970 cm^{-1} .

Im NMR-Spektrum (Abb. 24) ist das, verglichen mit 54, linienreichere Multipllett des C-5-Protons bei $\delta=8,40\text{ ppm}$ zu finden.

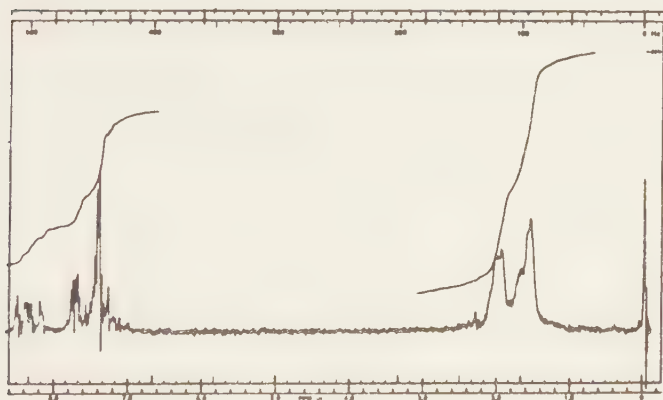
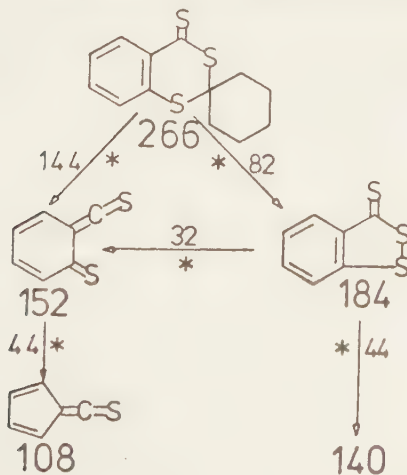
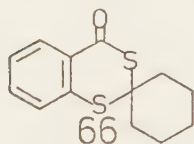


Abb. 24 NMR-Spektrum von 65 in CDCl_3



Das Massenspektrum zeigt erwartungsgemäß das Molekülion M^+ bei $m/e=266$ mit geringer Intensität. Die Abspaltung eines Fragments $m/e=82$ (Cyclohexen) führt zu einem Bruchstück $m/e=184$, welches dem relativ stabilen Benzotrithion zugeordnet werden kann. Ein Bruchstück $m/e=152$ (Thioacylthioketen) könnte sowohl durch Abspaltung eines Schwefelatoms aus dem Trithion wie auch direkt durch Austreten von Cyclohexanthion ($m/e=114$) entstanden sein. Das Fragment $m/e=140$ dagegen ist eindeutig durch eine Kohlenmonosulfidabspaltung aus dem Benzotrithion entstanden. Das Thiophenoliumfragment $m/e=108$ entspricht einer weiteren Kohlenmonosulfidabspaltung aus dem Thioacylthioketen $m/e=152$.



(λ_{max} : 245; 267,345)

Durch partielle Entschwefelung erhält man analog zu 58 aus 65 das Benzdithiinon 66, eine gelbliche Substanz vom Schmelzpunkt

103°C . Die Struktur ist durch (NMR vergl. Abb. 25) Analyse und Spektren bewiesen; besonders sei hier nur auf das Massenspektrum verwiesen, das den elektronenstoß-induzierten Zerfall des Moleküls in Cyclohexanthion- ($m/e=114$) und Thioacylketen-ion ($m/e=136$) sichtbar macht.

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Signals des Protons am C-5-Atom von der Art und Stellung der Heteroatome verdeutlicht die folgende Tabelle:

Tabelle 3: Signallage des Protons in C-5-Position

Verbindung:	<u>51</u>	<u>54</u>	<u>58</u>	<u>61</u>	<u>65</u>	<u>66</u>	<u>62</u>	<u>64</u>
δ in ppm:	7,98	8,38	8,02	8,18	8,40	8,03	8,67	9,06

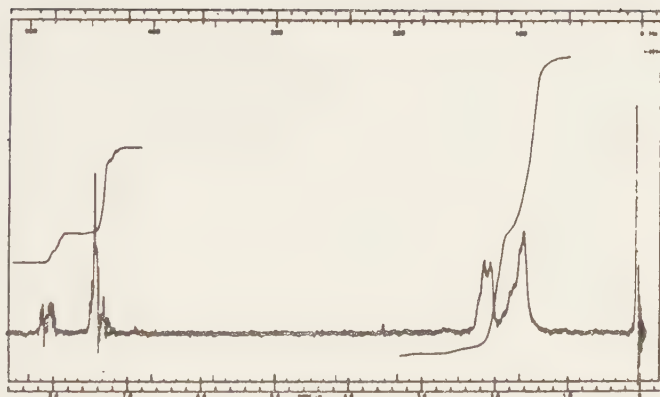


Abb. 25 NMR-Spektrum von 66 in CDCl_3

6. Benzotrithion

65 ist, wie erwähnt, nur sehr schwer von einem weiteren Reaktionsprodukt zu trennen. Erst nach mehreren säulen-chromatographischen Trennungsgängen erhält man die un-angenehm riechende Substanz in Form von gelben Kristallen (Schmp. 98°C).

Ihr UV-Spektrum ist bandenreich und weist zwei ausge-prägte Maxima bei 274 nm und 448 nm auf.

Im NMR-Spektrum zeigt sie ein Multiplett aus zwei Signal-gruppen im Bereich der aromatischen Protonenresonanz, deren relative Flächen sich wie 1:3 verhalten.

Das IR-Spektrum (Abb. 26) zeigt Aromatenschwingungen bei 1585 cm^{-1} und 760 cm^{-1} , was auf "ortho"-Substitution schließen läßt. Zwei scharfe Banden bei 1250 und 1280 cm^{-1} und insbesondere eine weitere intensive Absorption bei 1020 cm^{-1} sind für C-S-Schwingungen von Trithionen

typisch ¹⁰³).

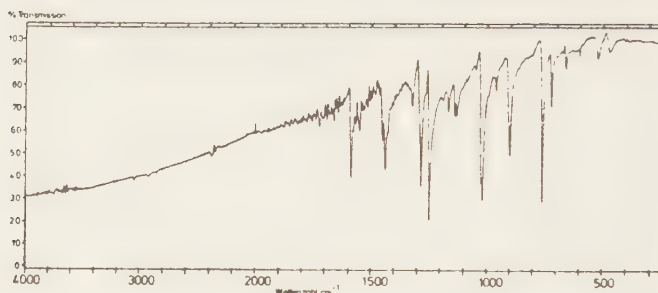
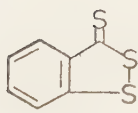
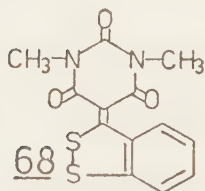


Abb. 26 IR-Spektrum von 67 in KBr



67

(λ_{max} : 274; 282,448)



68

(λ_{max} : 470; 234,242)

Die Annahme, daß es sich um das Benzotrithion 67 handelt, wird durch Massenspektrum und Analyse bestätigt. Die gefundenen Daten stimmen mit den Literaturwerten ⁹⁶⁻¹⁰¹ überein. Wie das Carbomethoxitrithion 11 läßt sich auch das Benzotrithion zu einer 1,2-Dithiol-3-ylidenbarbitursäure (68) umsetzen.

7. Bedingungen der Thiochromonbildung

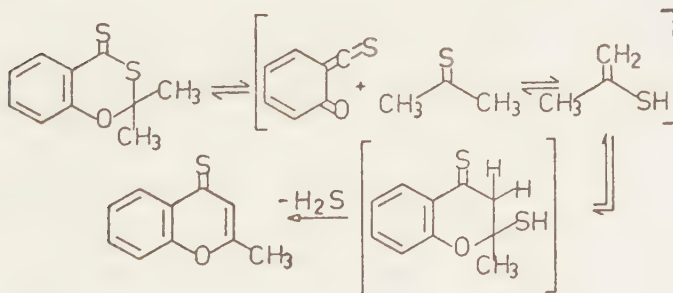
Am Beispiel der Entstehung von 2-Methylchromon 63 untersuchten wir die Bedingungen der Thiochromonbildung etwas näher. Aus einer Serie von Ansätzen, die während des Reaktionsablaufs regelmäßig chromatographisch untersucht wurden, ergaben sich folgende Beobachtungen:

1. Das Benzoxathiinthon wird rascher gebildet als das Thiochromon.

2. Ausreichend P_4S_{10} vorausgesetzt, nimmt die Thiochromonbildung im Reaktionsabsatz bis zum völligen Verschwinden des Dioxinons 55 stetig zu; schon gebildetes Benzoxathiinthion dagegen vermindert nach Überschreiten eines Optimums seinen Produktanteil wieder.
3. In Abwesenheit von P_4S_{10} wird aus dem Benzoxathiinthion in siedendem Xylol kein Thiochromon gebildet.
4. P_4S_{10} -Überschuß, höhere Reaktionstemperaturen und HCl-Begasung begünstigen die Thiochromonbildung.

Die Thiochromonbildung wäre auf zwei Wegen denkbar:

Schema I:

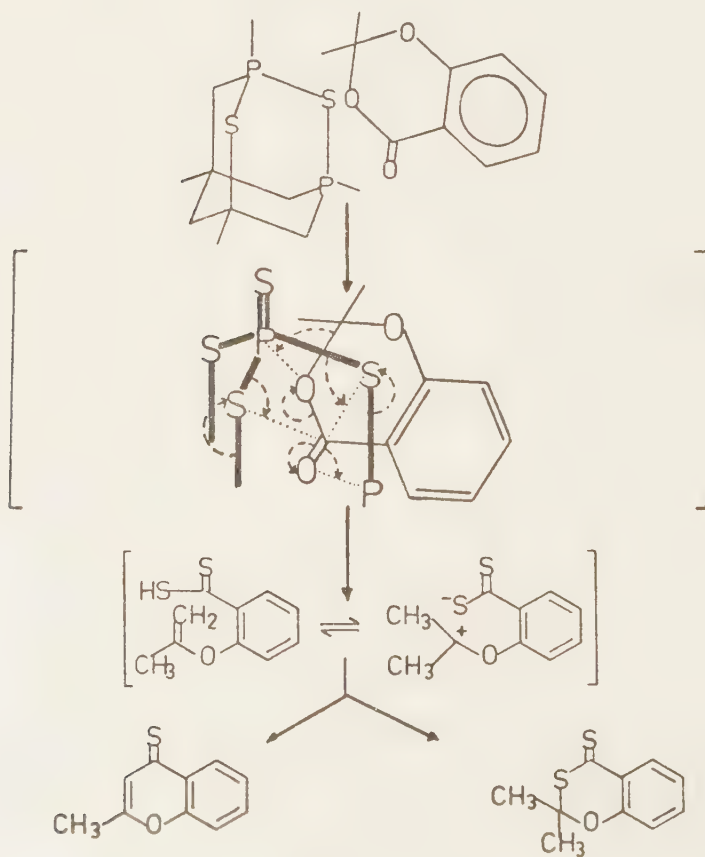


Entsprechend der Fragmentierung der Benzoxathiinthione, wie sie im Massenspektrum beobachtet wird, könnte man annehmen, daß auch thermisch eine Dissoziation in Acylthioketen und Thiocarbonylkomponente eintritt. Denkbar wäre dann eine erneute Addition an das Acyl-

thioketen in der Thioenolform, verbunden mit einer sofort anschließenden H_2S -Abspaltung. Dem widerspricht Beobachtung 3; es sei denn, man nimmt an, daß $\text{P}_4\text{S}_{10}/\text{S}_8$ und/oder HCl -Gas die Ausbildung des Thioenols begünstigen.

Denkbar, wenngleich komplizierter im Ablauf, wäre:

Schema II:



Das Benzodioxinanthion 57 wurde in keinem Fall beobachtet; der Austausch eines Ringsauerstoffatoms in 3-Position vor dem Austausch des Carbonyl-Sauerstoffs ist m.W. noch nie beobachtet worden und auch in diesem Fall gibt es dafür keinen Hinweis. Man kann daher vermuten, daß beide Sauerstoffatome in einem mehrcyclischen Übergangszustand, in einer Reaktionsfolge, ausgetauscht werden. Bei der zwischenzeitlichen Öffnung des Dioxinringes müßte dann allerdings die Bindung zwischen den Ringatomen 2 und 3 geöffnet werden. Dies wäre ein Abweichen vom üblichen Verhalten der Dioxinone, bei denen die Ringöffnung sonst zwischen den Ringatomen 3 und 4 bzw. 1 und 2 erfolgt. Für die Annahme dieses Reaktionsablaufs spricht jedoch, daß ein intermediär auftretendes Dithiobenzoessäurederivat die anschließenden Cyclisierungsreaktionen zum Thiochromon, Benzoxathiinanthion und, im Falle des Benzoxathiinons 61, zum Benzotritrithion gleichermaßen gut erklärt.

Wegen der Verschiedenartigkeit des Stammheterocyclus ist ein Vergleich zwischen Benzoxathiinanthionen und Dioxinanthionen sehr problematisch. Dies bedeutet nicht, daß eine solche Untersuchung ohne Interesse ist, da (vergl. Schema I) eine thermische Dissoziation der Benzoxathiinanthione und damit die Entstehung eines Acylthioketens durchaus möglich scheint. Allerdings dürfte nach den o.a. Beobachtungen diese Thermolyse, sollte sie stattfinden, nur geringen Einfluß auf das Reaktionsverhalten der Benzoxathiinanthione zu haben.

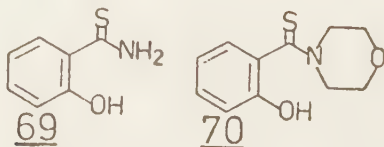
Die Benzoxathiinthione sollten vielmehr ebenfalls bevorzugt an der Thiocarbonylfunktion unter Ringöffnung oder Umwandlung der $C=S$ - in eine $C=N-R$ - bzw. $C=C(X,Y)$ -Gruppierung reagieren. Derartige Reaktionen führten wir mit den Verbindungen 54 und 55 im Mikromaßstab aus; da sich beide Verbindungen analog verhielten, haben wir die präparativen Versuche in der Regel nur noch mit 55 durchgeführt.

8. Umsetzungen des Benzoxathiinthions 55

8.1. Reaktionen mit Aminen

8.1.1. Reaktionen unter Ringöffnung

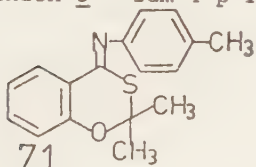
Von dem Dithiocarbonsäureesterderivat 55 erwartet man mit Aminen schnelle Aminolysereaktionen ¹⁰²). So erhält man mit Ammoniak und Morpholin die schon bekannten Thioamide 69 und 70 116-118),



($\lambda_{\max}$: 298, 263,338) ($\lambda_{\max}$:293, 241,371)

8.1.2. Reaktionen unter Knüpfung einer C=N-Bindung

Mit p-Toluidin setzt sich 55 - analog dem Bidioxinthion 5 - zum 4-p-Tolyliminobenzoxathiin 71 um.

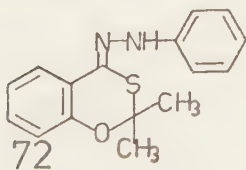


(λ_{max} : 256; 234,314)

Im NMR-Spektrum von 71 erscheint das Signal der aromatischen Protonen als Multiplett ($\delta=8,48-6,76$ ppm) mit zwei Signalgruppen.

Im IR-Spektrum liegt die C=N-Schwingungsbande der Iminothiolaktongruppe mit einem Signal bei 1580 cm^{-1} deutlich niedriger als die C=N-Schwingung des Iminolaktons (1650 cm^{-1}) 20.

Mit Hydrazinhydrat reagiert 55 so heftig, daß es nicht gelingt, ein definierbares Reaktionsprodukt zu erhalten. Für Aussagen über den bevorzugten Angriff von Hydrazinen an Benzoxathiinthionen eignet sich das weniger reaktionsfreudige Phenylhydrazin. Zwar verläuft auch diese Reaktion, selbst unter schonenden Bedingungen, nicht einheitlich, doch gelingt die Isolierung des Hauptprodukts, einer schwach bräunlichen Verbindung, der



(λ_{max} : 350; 241,304)

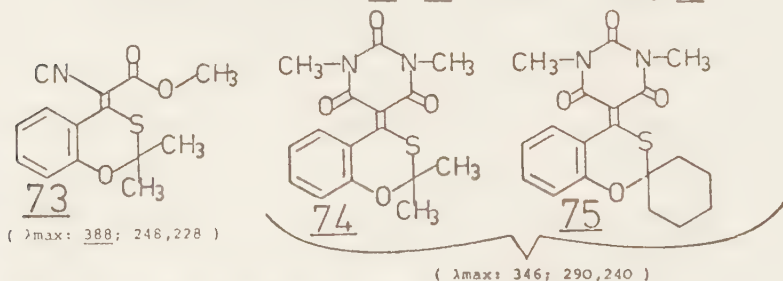
wir aufgrund der spektralen Daten und Analysenwerte die Struktur 72 zuschreiben. Das Multiplett der aromatischen Protonen ist erwartungs-

gemäß in eine Signalgruppe bei $\delta_1=8,20$ ppm (rel. Fläche = 1) und eine weitere Signalgruppe bei $\delta_2=7,18$ ppm (rel. Fläche = 9; nach D_2O -Zusatz = 8) differenziert.

Im IR-Spektrum fällt auf, daß die Bandenlage der C=N-Schwingung bei 1550 cm^{-1} deutlich aus dem dafür typischen Bereich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die N-H-Schwingung zeigt sich in einer scharfen Bande geringerer Intensität bei 3250 cm^{-1} .

8.2. Reaktionen mit CH-Aziden

Mit methylenaktiven Verbindungen reagieren die Benzoxathiinthione ähnlich wie die Dioxinthione; so erhält man aus 55 mit Cyanessigsäuremethylester 73 und mit N,N-Dimethylbarbitursäure 74; 54 liefert analog 75.



Das IR-Spektrum von 73 weist die typische C≡N-Schwingungsbande bei 2220 cm^{-1} auf.

Im NMR-Spektrum führen die aromatischen Protonen zu einem Multiplettsignal ($\delta=6,93\text{--}8,33\text{ ppm}$) mit zwei Gruppen im Flächenverhältnis 1:3.

Besonders leicht und in nahezu quantitativen Ausbeuten gelingen die Umsetzungen mit N,N-Dimethylbarbitursäure. Schon nach kurzem Erwärmen (30–45 Min.) in Acetanhydrid auf ca. 100°C unter Zusatz von etwas $\text{Hg}(\text{CN})_2$ werden

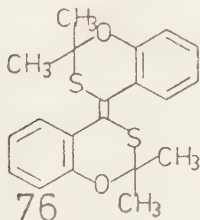
die entsprechend substituierten Barbitursäuren gebildet.

Die ansonst sehr ähnlichen IR-Spektren von 74 und 75 unterscheiden sich durch eine relativ intensive Bande bei 2940 cm^{-1} (Vorbande 2860 cm^{-1}), welche von den C-H-Schwingungen des Pentamethylensubstituenten in 75 hervorgerufen wird.

In den NMR-Spektren von 74 und 75 erscheinen die Multiplettsignale der aromatischen Protonen symmetrischer und in einem engeren Frequenzbereich als in denen der Ausgangsverbindungen. Ein eindeutiger Anisotropieeffekt auf das Proton am C-5-Atom ist nicht mehr erkennbar.

8.3. Selbstkondensation

Auch die Benzoxathiinthione sind zur Selbstkondensation befähigt. So erhielten wir 76, indem wir Kiesegel mit einer Lösung von 55 in



(λ_{max} : 231, 294, 344)

gel mit einer Lösung von 55 in Petroläther befeuchteten und in dünner Schicht an einem gut belichteten und belüfteten Platz einige Tage stehen ließen. Nach

Säulenchromatographie erhält

man 76 neben elementarem Schwefel in 48 % Ausbeute.

76 ist schwach gelblich, das Hauptmaximum des bandenreichen UV-Spektrums liegt bei 231 nm; es zeigt bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem UV-Spektrum des trans-Stilbens (λ_{max} : 296, 308, 203, 229) als dessen Derivat es angesehen werden könnte. Eine solche Deutung würde

auch verständlich machen, warum das UV-Maximum des Selbstkondensationsproduktes von 55 anders als das von 5 nicht batho-, sondern hypsochrom verschoben ist.

Auffällig am NMR-Spektrum von 76 (Abb. 27) ist wieder, daß das Multiplett der aromatischen Protonen ($\delta=6,90-7,57$ ppm) ein sehr symmetrisches Aufspaltungsmuster zeigt. Ein besonderer Anisotropieeffekt auf das 5-C-Proton ist nicht erkennbar.

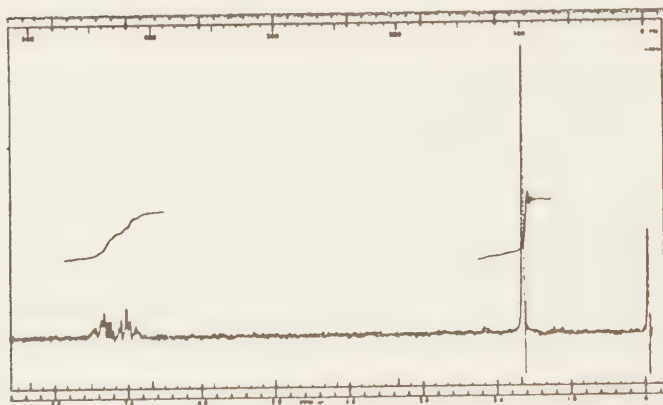
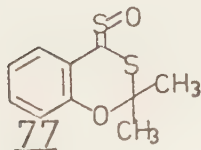


Abb. 27 NMR-Spektrum von 76 in CDCl_3

8.4. Oxidation mit Wasserstoffperoxid

1967 gelang Zwanenburg ¹⁰⁴⁾ die Herstellung von Dithiocarbonsäureester-S-oxiden. Analog sollte das Benzoxathiinthion 55 ein S-Oxid bilden. Tatsächlich gelingt die Herstellung von 77 ungewöhnlich leicht. Bei Zutropfen von H_2O_2 (30 %) zu einer erwärmten äthanolischen Lösung von 55 fällt schon nach wenigen Minuten 77 in feinen gelben Kristall-

nadeln aus. 77 schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 78°C.



(λ_{max} : 376; 261,290)

Das IR-Spektrum (Abb. 28) unterscheidet sich kaum von dem von 55. Die C=S-Bande bei 1120 cm^{-1} fehlt, für sie tritt nun eine scharfe Bande bei 1080 cm^{-1} auf, die der C=S=O-Schwingung ¹⁰⁴⁾ entspricht.

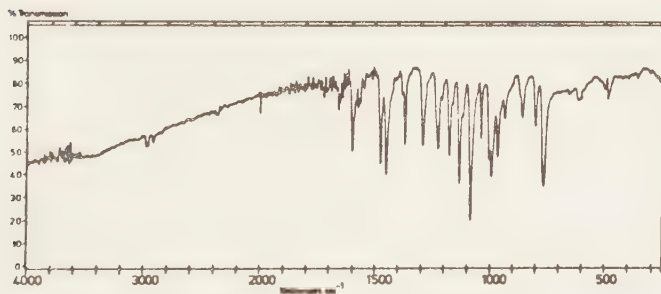


Abb. 28 IR-Spektrum von 77 in KBr

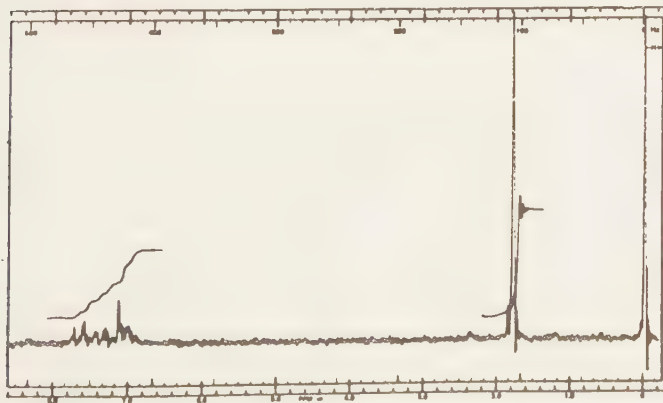


Abb. 29 NMR-Spektrum von 77 in CDCl_3

Im NMR-Spektrum (Abb. 29) ist der Anisotropieeffekt der C=S-Funktion auf das 5-C-Proton ($\delta=7,63$ ppm) stark vermindert aber noch erkennbar; verglichen mit 55 ist eine diamagnetische Verschiebung um 0,7 ppm, verglichen mit 52 um 0,3 ppm zu beobachten.

Wegen der Zersetzlichkeit von 77, mußte auf eine Elementaranalyse verzichtet werden, doch ist die Identifizierung durch das Massenspektrum gesichert:

m/e :

226 (M^+)

210

194

178

168

146

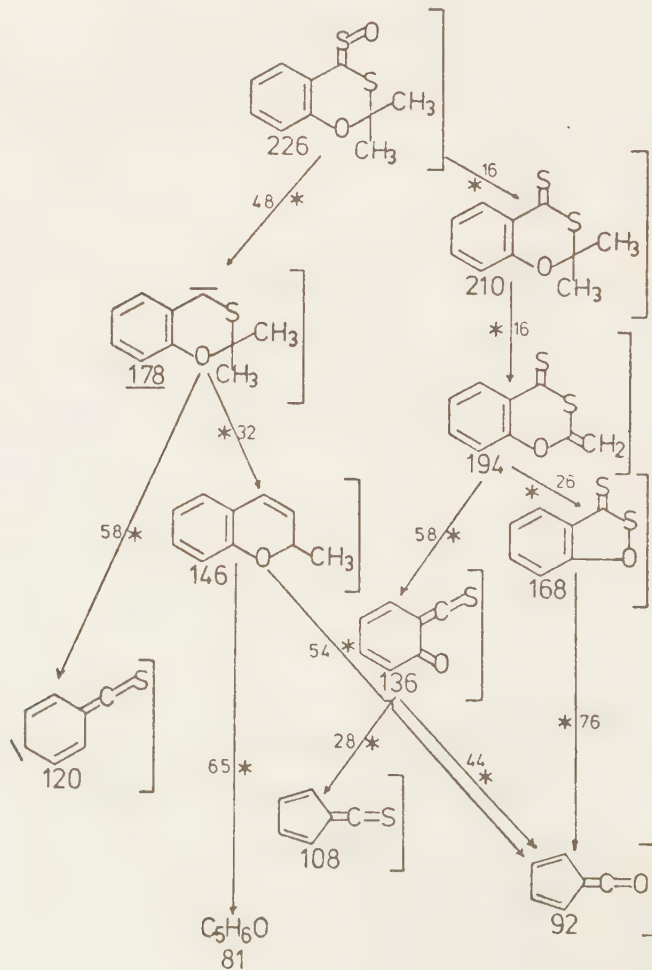
136

120

108

92

81



Zusammenfassung

Es sollte geklärt werden, ob 1,3-Dioxin-4-thione, in Analogie zu 1,3-Dioxin-4-onen, die Eigenschaften "stabilisierter Acylthioketene" besitzen oder ob sie, wie andere Thioxolaktone, bevorzugt unter Umwandlung der Thiocarbonylfunktion reagieren.

Dazu war es erforderlich, die schon beschriebene Thionierung eines Bidioxinons zu einem präparativ nutzbaren Verfahren auszubauen und auf einige andere 1,3-Dioxinone zu übertragen. Der Vergleich der spektralen Daten der thionierten Verbindungen weist auf eine Zunahme der π -Bindungsdelokalisierung in Abhängigkeit vom Thionierungsgrad hin. Thermolyseversuche lassen erkennen, daß Polymerisierungsreaktionen an der Thiocarbonylfunktion der thermischen Dissoziation in Acylthioketen und Carbonylkomponente den Rang ablaufen; ein bei der Thermolyse auftretendes Selbstkondensationsprodukt wird auf anderem Wege hergestellt und identifiziert.

Mono- und digeschwefeltes Bidioxinon reagiert mit Alkoholaten unter Ringöffnung, wobei der Dioxinthionring langsamer angegriffen wird als der Dioxinonring. Umsetzungen mit Reagenzien mit freier NH_2 -Gruppe dagegen liefern bevorzugt unter Umwandlung der Thioxofunktion Iminolaktone. Mit einem sekundären Amin wird als Reaktionsprodukt ein Amid erhalten. In Analogie zu Thiopyronen lassen sich 1,3-Dioxin-4-thione mit Ketenen, CH-Aziden und Diazoverbindungen in Dioxinylidenderivate überführen.

1,3-Benzodioxin-4-one zeigen bei der Thionierung ein von den oben beschriebenen Dioxinonen abweichendes Verhalten; zusammen mit dem Carbonylsauerstoff wird stets auch der Sauerstoff in 3-Position unter Bildung der 1,3-Benzoxathiin-4-thione ausgetauscht. Daneben entstehen Thiochromonderivate; zwei denkbare Mechanismen dieser bisher nicht beobachteten Reaktion werden diskutiert. Analog verhält sich 3,1-Benzoxathiin-4-on, bei dessen Thionierung als weiteres Produkt noch Benzotrithion entsteht.

Die thermisch robusten Benzoxathiinthione zeigen in ihrem Reaktionsverhalten gleichwohl große Ähnlichkeit mit dem der nicht an Aromaten kondensierten Dioxinthione. Mit Quecksilber-II-acetat lassen sich die Benzoxathiinthione zu Benzoxathiinonen entschwefeln; mit Wasserstoffperoxid erhält man ein S-Oxid.

Literaturverzeichnis

=====

- 1 H.-D. Stachel, Angew. Chem. 73, 736 (1961)
- 2 H.-D. Stachel, Arch. Pharm. 295, 735 (1962)
- 3 H.-D. Stachel, Arch. Pharm. 296, 479 (1963)
- 4 H.-D. Stachel, Liebigs Ann.Chem. 689, 118 (1965)
- 5 M. Jungkenn, Dissertation, München 1973
- 6 G. Jäger, Chem. Ber. 105, 137 (1972)
- 7 G. Jäger, Liebigs Ann.Chem. 1976, 1689
- 8 H.-D. Stachel, Angew. Chem. 69, 507 (1957)
- 9 M.S. Raasch, Chem. Comm. 1966, 577
- 10 E.U. Elam et al., J.Org.Chem. 33, 2738 (1968)
- 11 C. Kelber, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 1252 (1910)
- 12 A. Schönberg et al., Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2582 (1931)
- 13 A. Schönberg et al., Ber.dtsch.chem.Ges. 66, 237 (1933)
- 14 W. Kirmse, Horner, Angew. Chem. 69, 721 (1957)
- 15 W. Kirmse, Horner, Liebigs Ann.Chem. 614, 4 (1958)
- 16 R. Gompper, Töpfl, Chem.Ber. 95, 2861 (1962)
- 17 A. Schönberg et al., Chem.Ber. 95, 3077 (1962)
- 18 K. Dickoré, Wegeler, Angew.Chem. 78, 1023 (1966)
- 19 E.U. Elam, Davis, J.Org.Chem. 32, 1562 (1967)
- 20 R. Gompper, Elsner, Angew.Chem. 79, 382 (1967)
- 21 G.H. Birum, Mathews, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3842 (1968)
- 22 M.S. Raasch et al., Tetrahedron Lett. 1969, 2371
- 23 J.F. Arnes et al., Int.J.Sulf.Chem. B5, 1 (1970)
- 24 M. Yokoyama, J.Org.Chem. 35, 283 (1970)
- 25 M.S. Raasch, J.Org.Chem. 35, 3470 (1970)
- 26 M.S. Raasch, J.Org.Chem. 37, 1347 (1972)
- 27 P. Yates, Moore, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5577 (1958)
- 28 E.S. Gould, Mechanismus u.Strukt.i.d.org.Chem., Weinheim 1962, p 11
- 29 R.A. Slater, Int.J.Sulf.Chem. B3, 360 (1968)
- 30 Ph.M. Weintraub, Int.J.Sulf.Chem. 8, 321 (1973)
- 31 U. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 635, 109 (1960)
- 32 R. Mayer et al., J.prakt.Chem. 307, 294 (1967)
- 33 N. Lozac'h, Int.J.Sulf.Chem. B2, 131 (1971)
- 34 N. Lozac'h, Légrand, Int.J.Sulf.Chem. C6, 65 (1971)
- 35 J. Vialle, Int.J.Sulf.Chem. B5, 151 (1970)
- 36 H. Behringer, Grimm, Liebigs Ann.Chem. 682, 188 (1965)
- 37 G. Barnikow, Strickmann, Z.Chem. 10, 223 (1970)

- 38 N.S. Tao et al., Z.Chem. 12, 133 (1972)
- 39 G. Wagner, Rothe, Pharmazie 26, 271 (1971)
- 40 S. Kato et al., Int.J.Sulf.Chem. 8, 359 (1973)
- 41 W. Walter et al., Liebigs Ann.Chem. 736, 166 (1970)
- 42 G. Barnikow, Strickmann, Z.Chem. 10, 224 (1970)
- 43 G. Barnikow, Strickmann, Chem.Ber. 100, 1661 (1967)
- 44 W. Walter, Curtis, Liebigs Ann.Chem. 649, 88 (1961)
- 45 L. Legrand, Lozac'h, Bull.soc.chim.France 1970, 2240
- 46 L. Legrand, Lozac'h, Bull.soc.chim.France 1970, 2237
- 47 L. Legrand, Lozac'h, Bull.soc.chim.France 1970, 2244
- 48 M. Peglow, Dissertation, Berlin 1968
- 49 A. Schönberg, Singer, Chem.Ber. 98, 812 (1965)
- 50 F. Eiden, Angew.Chem. 71, 747 (1959)
- 51 A. Engelhard, Dissertation, Marburg 1965
- 52 U. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 635, 109 (1960)
- 53 H. Staudinger, Helv.Chim.Acta 3, 862 (1920)
- 54 A. Schönberg, Stolpp, Ber.dtsch.chem.Ges. 63, 3102 (1930)
- 55 U. Schmidt et al., Chem.Ber. 96, 1478 (1963)
- 56 A. Schönberg, Cernik, Ber.dtsch.chem.Ges. 65, 289 (1932)
- 57 A. Schönberg, Frese, Chem.Ber. 101, 695 (1968)
- 58 A. Schönberg, Frese, Chem.Ber. 101, 716 (1968)
- 59 A. Schönberg et al., Chem.Ber. 103, 938 (1970)
- 60 S. Scheithauer, Mayer, Chem.Ber. 100, 1413 (1967)
- 61 J.M. Beiner et al., Int.J.Sulf.Chem. A2, 239 (1972)
- 62 A. Schönberg et al., Chem.Ber. 100, 767 (1967)
- 63 A. Schönberg, Nickel, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2323 (1931)
- 64 G. Seitz et al., Liebigs Ann.Chem. 757, 93 (1972)
- 65 H. Staudinger et al., Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1928, 1941, 1951 (1916)
- 66 H. Staudinger, J. Siegart, Helv.chim.Acta 3, 833, 840 (1920)
- 67 G.R. Pettit, Garson, Can.J.Chem. 43, 2640 (1965)
- 68 A. Bernthsen, Liebigs Ann.Chem. 184, 321 (1877)
- 69 W. Breugst, unveröffentlichte Mitteilung
- 70 Liebigs Jahresbericht, 17, 527 (1864)
- 71 A.H. Cook, Jones, J.Chem.Soc.London 1939, 1315
- 72 F. Melms, Ber.dtsch.chem.Ges. 3, 549 (1870)
- 73 E. Börnstein, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 1274 (1901)
- 74 L. Horner, Dehnert, Chem.Ber. 96, 786 (1963)
- 75 Th. Kauffmann, Angew.Chem. 79, 620 (1967)
- 76 Th. Kauffmann, Angew.Chem. 80, 117 (1968)
- 77 J.R. Boehm et al., J.Amer.Chem.Soc. 97, 501 (1975)

- 78 E. Pfeil, K.H. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 675, 36 (1964)
- 79 A.P. Terentev, Ya.D. Mogilyanskii, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R. 103, 91 (1955) cf: CA: 50, 4807e
- 80 A.P. Terentev, Ya.D. Mogilyanskii, Zhur.Obshchei Khim. 28, 1959 (1958) cf: CA: 53 1327b
- 81 R. Mayer et al., Angew.Chem. 76, 157 (1964)
- 82 H. Scheibler et al., J.prakt.Chem. 124, 1 (1930)
- 83 E. Ziegler, Hanus, Mh.Chem. 95, 1053 (1964)
- 84 E. Ziegler, Junek, Mh.Chem. 87, 212 (1956)
- 85 E. Ziegler, Sterk, Mh.Chem. 99, 1958 (1968)
- 86 D.T. Mowry et al., J.Amer.chem.Soc. 69, 2358 (1947)
- 87 L. Legrand, N. Lozac'h, Bull.soc.chim.France 1960, 337
- 88 L. Legrand, N. Lozac'h, Bull.soc.chim.France 1970, 2227
- 89 J. Lemoine et al., Phosphorus and Sulfur 3, 321 (1977)
- 90 M. Ebel, L. Legrand, Bull.soc.chim.France 1971, 176
- 91 Ph. Rioult, J. Vialle, Bull.soc.chim.France 1968, 4477
- 92 R.H. Martin, Tetrahedron 1965, 1833
- 93 B. Böttcher, Chem.Ber. 81, 376 (1948)
- 94 E. Ziegler, Hanus, Mh.Chem. 96, 411 (1965)
- 95 Ph. Rioult, J. Vialle, Bull.soc.chim.France 1968, 4483
- 96 Manessier, Gazz.Chim.Ital. 46, 231 (1916)
- 97 McClelland et al., J.Chem.Soc.London 1929, 1582
- 98 Fowkes, McClelland, J.Chem.Soc.London 1941, 187
- 99 L. Legrand et al., Bull.soc.chim.France 1953, 327
- 100 R. Mayer et al., Chem.Ber. 97, 654 (1964)
- 101 R. Mayer et al., J.prakt.Chem. 295, 77 (1964)
- 102 N.S. Tao et al., Z.Chem. 12, 133 (1972)
- 103 D. Gentric, Saumage, Int.J.Sulf.Chem. A2, 15 (1972)
- 104 B. Zwanenburg et al., Tetrahedron Lett. 1967, 3453
- 105 H.K. Nason, D.T. Mowry, Brit.Pat. 645.130, Oct.25, 1950
cf. CA 45, 5.726d
- 106 H. Böhme, W. Schmidt, Arch.Pharm. 286, 330 (1953)
- 107 A. Senning, S.O. Lawesson, Act.chem.Scand. 14, 2230 (1960)
- 108 A. Senning, S.O. Lawesson, Act.chem.Scand. 16, 1175 (1962)
- 109 J.C. Jamouille et al., Bull.soc.chim.France 1975, 206
- 110 J.C. Grivas, J.org.chem. 41, 1325 (1976)
- 111 W.G. Bentrude, J.C. Martin, J.Amer.chem.Soc. 84, 1561 (1962)
- 112 D.C. Dittmer, E.S. Whitman, J.org.chem. 34, 2004 (1969)
- 113 B. Stridsberg, S. Allenmark, Acta.chem.Scand. B28, 591 (1974)
- 114 S. Oae, T. Numata, Tetrahedron 30, 2641 (1974)
- 115 W. Baker et al., J.chem.soc. London 1952, 1303

- 116 A. Spilker, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 2770 (1889)
117 P. Chabrier et al., Bull.soc.chim.France 1950, 1167
118 R. Guépet et al., Bull.soc.chim.France 1965, 224

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. Nr.	Verb. Nr.		Seite
1	<u>12</u>	IR-Spektrum in KBr	8
2	<u>12</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	9
3	<u>5</u>	IR-Spektrum in KBr	10
4	<u>6</u>	IR-Spektrum in KBr	11
5	<u>10</u>	IR-Spektrum in KBr	11
6	<u>17</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	15
7	<u>18</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	16
8	<u>19</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	18
9	<u>21</u>	IR-Spektrum in KBr	21
10	<u>24</u>	IR-Spektrum in KBr	22
11	<u>27</u>	IR-Spektrum in KBr	24
12	<u>30</u>	IR-Spektrum in KBr	26
13	<u>33</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	29
14	<u>39</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	34
15	<u>40</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	35
16	<u>41</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	37
17	<u>42</u>	IR-Spektrum in KBr	39
18	<u>44</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	41
19	<u>47</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	43
20	<u>50</u>	IR-Spektrum in KBr	47
21	<u>54</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	50
22	<u>58</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	52
23	<u>61</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	53
24	<u>65</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	57
25	<u>66</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	59
26	<u>67</u>	IR-Spektrum in KBr	60
27	<u>76</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	68
28	<u>77</u>	IR-Spektrum in KBr	69
29	<u>77</u>	NMR-Spektrum in CDCl_3	69

Experimenteller Teil

Experimenteller Teil

Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60 und F-60 (Fa. Varian)

Massenspektrometer CH 7 (Fa. Varian)

UV-Spektrometer Modell 25 (Fa. Beckmann Instruments)

IR-Spektrometer Acculab 6 (Fa. Beckmann Instruments)

Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi)

CHN-Analyser, Modell 185 (Fa. Hewlett-Packard)

Ein Teil der Elementaranalysen wurde im mikroanalytischen Labor J. Beetz, Kronach, durchgeführt.

Spektraldaten

Soweit nichts anderes angegeben, beziehen sich die Spektral-
daten bei UV-Spektren auf Lösungen in Methylenchlorid, bei
den IR-Spektren auf KBr-Presslinge und bei den NMR-Spektren
auf CDCl_3 -Lösungen.

Sämtliche NMR-Spektren sind bei 60 MHz aufgenommen; die
Zahlenwerte, in ppm angegeben, beziehen sich auf die
 δ -Skala bei Tetramethylsilan als inneren Standard.

Die Massenspektren sind mit 70 eV und 100 μA aufgenommen,
angegeben werden nur Zerfallsprodukte, deren relative
Intensität über 25 % liegt.

Chromatographie

Die DC wurde auf Fertigplatten Kieselgel 60 F-254 (Merck)
ausgeführt; zur SC wurde, soweit nichts anderes angegeben,

Silikagel (Woelm) als Füllmaterial verwendet ("Trockensäule"). Als Standardlaufmittel diene Tetrachlorkohlenstoff/Benzol/Methyläthylketon (5:4:1).

Beschreibung der Versuche

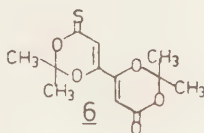
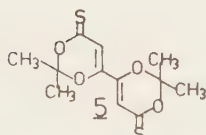
1. Bi-[2,2-dimethyl-4-thioxo-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 5 und
2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-thioxo-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 6
2. 6-(4'-thioxo-2'H,4'H-1',3'-dioxin-2'-spirocyclohexan-6'-yl)-
-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-4-on 8 und
Bi-[4-thioxo-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 9
3. 2,2-Dimethyl-6-carbomethoxi-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 10
4. 5-Carbomethoxi-1,2-dithiol-3-thion 11
5. 1,3-Dimethyl-5-(5'-carbomethoxi-1',2'-dithiol-3'-yliden)-
barbitursäure 12
6. 2,2-Dimethyl-6-(thiocarbomethoxi-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 17
7. Dithioxoketipinsäuredimethylester 18
8. 2,2-Dimethyl-6-(morpholinocarbonyl-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-
4-thion 19
9. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-p-tolylimino-2H,4H-1',3'-
dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 20
10. Bi-[2,2-dimethyl-4-benzylimino-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 21
11. Bi-[4-benzylimino-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 22
12. Bi-[4-hydroxylimino-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 23
13. Bi-[2,2-dimethyl-4-hydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 24
14. Bi-[4-hydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 25
15. Bi-[2,2-dimethyl-4-isopropylidenhydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 27
16. Bi-[4-isopropylidenhydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclo-
hexan-6-yl] 28

17. Bi-[2,2-dimethyl-4-benzhydrazido-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 29
18. Bi- 2,2-dimethyl-4-dicyanomethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl 30
19. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-carbomethoxicyanomethylen-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 31 und
Bi-[2,2-dimethyl-4-carbomethoxicyanomethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 32
20. Bi-[2,2-dimethyl-4-(acetyl-carboximethylen)-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 33
21. 2,2-Dimethyl-6-[2',2'-dimethyl-4'-(2"-phenyl-5"-oxo-oxazolin-4"-yliden)-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl]-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 34 und
Bi-[2,2-dimethyl-4-(2'-phenyl-5'-oxo-oxazolin-4'-yliden)-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 35
22. 2,2-Dimethyl-6-[2',2'-dimethyl-4'-(1",3"-dimethyl-2",4",6"-trioxo-perhydropyrimidin-5"-yliden)-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl]-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 36
23. 6-[4"- (1'''',3'''-dimethyl-2'''',4'''',6'''-trioxo-perhydro-pyrimidin-5'''-yliden)-2" H,4"H-1'',3"-dioxin-2"-spirocyclohexan]-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-4-thion 37 und
Bi-[4-(1'',3''-dimethyl-2'',4'',6''-trioxo-perhydropyrimidin-5''-yliden)-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 38
24. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-diphenylmethylen-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 39
25. Bi-[2,2-dimethyl-4-diphenylmethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 40
26. Bi-[2,2-dimethyl-4-carboäthoximethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 41
27. Bi-[2,2-dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-thioxo-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-yliden] 42
28. 2,2-Dimethyl-6-(carbomethoxy-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 44
29. 2,2-Dimethyl-6-(N,N'-di-p-tolylamidino-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 47
30. 4,4'-Dimethylazobenzol 48
31. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-diphenylmethylen-2H,4H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 49

32. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-carboäthoximethylen-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 50
33. Spiro[1,3-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-thion 54 und
1,2,3,4-Tetrahydroxanthen-9-thion 62
34. 2,2-Dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-thion 55 und
2-Methyl-4-thiochromon 63
35. Spiro[1,3-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-on 58
36. Spiro[3,1-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-on 61
37. 1,2,3,4-10-thiaanthracen-9-thion 64 ,
Spiro[1,3-benzodithiin-2-cyclohexan]-4-thion 65 und
1,2-Benzodithiol-3-thion 67 (Benzotrithion)
38. Spiro[1,3-benzodithiin-2-cyclohexan]-4-on 66
39. 1,3-Dimethyl-5-(1',2'-benzodithiol-3'-yliden)-barbitursäure 68
40. 2-Hydroxi-thiobenzamid 69
41. 2-Hydroxi-thiobenzmorpholid 70
42. 2,2-Dimethyl-4-p-tolylimino-1,3-benzoxathiin 71
43. 2,2-Dimethyl-4-phenylhydrazono-1,3-benzoxathiin 72
44. 2,2-Dimethyl-4-carbomethoxicyanomethylen-1,3-benzoxathiin 73
45. 1,3-Dimethyl-5-(2',2'-dimethyl-1',3'-benzoxathiin-4'-yliden)-
barbitursäure 74
46. 1,3-Dimethyl-5-(spiro[1',3'-benzoxathiin-2'-cyclohexan]-4'-yliden)-
barbitursäure 75
47. Bi-[2,2-dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-yliden] 76
48. 2,2-Dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-thionoxid 77

1. Bi-[2,2-dimethyl-4-thioxo-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 5 und

2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-thioxo-2'H,4'H-1',3'-dioxin-
-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 6



25,4g (0,1 Mol) 3 werden mit 75g P₄S₁₀ in einem Gemisch aus 250 ml Schwefelkohlenstoff und 250 ml

Benzol suspendiert. Die Suspension wird in einem Dreihalskolben etwa 48 Std. unter HCl-Begasung gerührt. Man filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Benzol, bis das Lösungsmittel nur noch schwach braun abläuft. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingeeengt. Das nach dem Abkühlen ausgefallene Rohprodukt 5 wird zweimal aus Aceton umkristallisiert. Die vereinigten Mutterlaugen werden auf einer Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert.

Ausbeute an 5: 17,2g (60 %)

Ausbeute an 6: 2,7g (10 %)

5: Rote Kristalle, Schmp. 184°C (Zers.)

C₁₂H₁₄O₄S₂

Ber.: C 50.33; H 4.92; S 22.39

(286,4)

Gef.: C 50.21; H 4.95; S 22.26

UV:

378, 227 nm

IR:

3080, 1550, 1380, 1200, 1180 cm⁻¹

NMR:

6,71 (s,2H); 1,79 (s,12H)

MS (m/e):

286 (M⁺), 228, 200, 170, 160, 142, 110, 85, 69

6: Hellrote Kristalle, Schmp. 160°C/Zers. (Methanol)

C₁₂H₁₄O₅S

Ber.: C 53.33; H 5.22; S 11.86

(270,3)

Gef.: C 53.41; H 5.11; S 11.86

UV:

345, 308 nm

IR:

3080, 1725, 1580, 1380, 1200, 1160 cm⁻¹

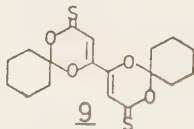
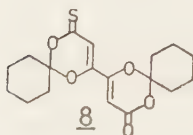
NMR:

6,63 (s,1H); 6,17 (s,1H); 1,78 (s,6H); 1,75 (s,6H)

MS (m/e):

270 (M⁺), 212, 184, 154, 126, 115, 95, 85, 69

2. 6-(4^v-thioxo-2^H,4^H-1^H,3^d-dioxin-2^l-spirocyclohexan-6^{''}-yl)-
-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-4-on 8 und
Bi-[4-thioxo-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 9



33,4g (0,1 Mol) 8 werden
mit 100g P₄S₁₀ in einem
Gemisch aus 300 ml Schwe-
felkohlenstoff und 250 ml

Benzol suspendiert. Die Suspension wird in einem Dreihals-
kolben 48 Std. unter HCl-Begasung gerührt. Man filtriert
und wäscht den Rückstand mit heißem Benzol, bis das Lösungs-
mittel nur noch schwach braun abläuft. Die vereinigten Fil-
trate werden im Vakuum eingeeengt. Das nach dem Abkühlen aus-
gefallene Rohprodukt 9 wird zweimal aus Aceton umkristalli-
siert. Die vereinigten Mutterlaugen werden auf einer Trocken-
säule mit Standardlaufmittel chromatographiert.

Ausbeute an 8: 1,1g (3 %)

Ausbeute an 9: 27,5g (75 %)

8: Braunviolette Kristalle; Schmp. 157°C/Zers. (Methanol)

C₁₈H₂₂O₅S

Ber.: C 61.70; H 6.32; S 9.15

(350,4)

Gef.: C 61.57; H 6.16; S 9.25

UV: 348, 227 nm

IR: 3100, 2940, 2860, 1735, 1580, 1450,
1140/60/70, 1080/60 cm⁻¹

NMR: 6,67 (s,1H); 6,07 (s,1H); 1,83 (m,10H)

MS (^m/e): 350 (M⁺), 252, 224, 191, 154, 126, 114,
98, 93, 85, 81, 69, 55

9: Blauviolette Kristalle, Schmp. 176°C/Zers. (Methanol)

C₁₈H₂₂O₄S₂

Ber.: C 58.99; H 6.04; S 17.50

(366,5)

Gef.: C 58.82; H 6.15; S 17.41

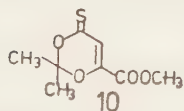
UV: 385, 227 nm

IR: 3070, 2940, 2850, 1550, 1450, 1220, 1200,
1150, 1050/70 cm^{-1}

NMR: 6,71 (s,2H); 1,83 (m,10H)

MS (m/e): 366 (M^+), 326, 240, 209, 183, 170, 142, 114,
99, 85, 81, 69

3. 2,2-Dimethyl-6-carbomethoxy-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 10



1,86g (0,01 Mol) 2c⁵) und 6g Tetraphosphor-
dekasulfid werden ca. 2-3 Std. in Benzol
zum Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird noch
heiß filtriert und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Das
eingeeengte Filtrat wird auf einer Trockensäule mit Standard-
laufmittel chromatographiert. Ausbeute: 0,6g (~30 %), kirsch-
rote Nadeln, Schmp. 67°C (Petroläther)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ Ber.: C 47.54; H 4.98

(202,2) Gef.: C 47.47; H 4.88

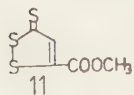
UV: 325 nm

IR: 1735, 1610, 1450, 1400/1385, 1320, 1270/50,
1200, 1180, 1050, 1000 cm^{-1}

NMR: 6,87 (s,1H); 3,90 (s,3H); 1,80 (s,6H)

MS (m/e): 202 (M^+), 174, 144, 116, 85, 74, 69, 59

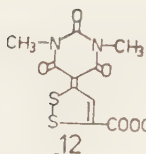
4. 5-Carbomethoxy-1,2-dithiol-3-thion 11



3,2g (0,02 Mol) Oxalessigsäuredimethylester und
10g Tetraphosphordekasulfid werden 4 Std. in
Xylol zum Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird noch heiß fil-
triert und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Das einge-
engte Filtrat wird über eine Aluminiumoxidsäule mit Benzol:
Tetrachlorkohlenstoff 1:1 chromatographiert. Ausbeute: 0,35g
(9 %), braunviolette Nadeln, Schmp. 118°C (Methanol)

$C_5H_4O_2S_3$	Ber.: C 31.23; H 2.09; S 50.03
(192,2)	Gef.: C 31.26; H 2.19; S 49.90
UV:	<u>240</u> , 270, 448, 322 nm
IR:	3000, 1700, 1530, 1430, 1320/1280, 1170, 1090, 990 cm^{-1}
NMR:	7,76 (s,1H); 3,97 (s,3H)
MS (m/e):	192 (M^+), 133, 127, 101, 91, 77, 69

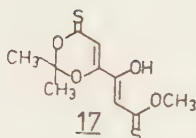
5. 1,3-Dimethyl-5-(5'-carbomethoxy-1',2'-dithiol-3'-yliden)-
barbitursäure 12



0,2g (0,001 Mol) 11 und 0,33g N,N-Dimethylbarbitursäure werden in 30 ml Acetanhydrid gelöst. Nach Erwärmen auf ca. 95°C wird unter Rühren eine Spatelspitze Quecksilber-II-cyanid zugegeben und das Gemisch ca. 30 Min. bei 95°C gerührt. Danach wird noch heiß filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und - nötigenfalls nach Säulenchromatographie - aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,22g (70 %), orangegelbe Nadeln, Schmp. 218°C

$C_{11}H_{10}N_2O_5S_2$	Ber.: C 42.03; H 3.20; N 8.91; S 20.40
(314,3)	Gef.: C 42.09; H 3.26; N 8.96; S 20.25
UV:	<u>445</u> , 469, 245 nm
IR:	1735/1715/1695, 1660, 1610/1600, 1460, 1270, 1120, 790/760 cm^{-1}
NMR:	9,83 (s,1H, D_2O); 4,03 (s,3H); 3,45 (d,6H, $J=2Hz$)
MS (m/e):	314 (M^+), 286, 200, 149, 101, 85, 69

6. 2,2-Dimethyl-6-(thiocarbomethoxy-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 17



0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung eine frisch bereitete Lösung von 0,05 Natriummethylat in 5 ml Methanol zugetropft. Man läßt etwa 15 Min. weitererrühren und gibt dann etwa 0,5g Ionenaustauscher I "Merck" (stark saurer Kationenaustauscher) zu. Nach weiteren 15 Min. wird abfiltriert und das Filtrat vorsichtig im Vakuum eingeeengt. Ausbeute: 0,08g (30 %), ziegelrote Kristalle, Schmp. 103°C (Methanol)

$C_{10}H_{12}O_4S_2$
(260,3)

Ber.: C 46.14; H 4.64; S 24.63

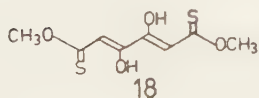
Gef.: C 46.06; H 4.70; S 24.58

UV: 385, 271, 227 nm

NMR: 13,00 (s,1H, D_2O); 6,88 (s,1H); 6,30 (s,1H); 4,10 (s,3H); 1,77 (s,6H)

MS (m/e): 260 (M^+), 232, 199, 174, 159, 117, 85, 75, 69

7. Dithioxoketipinsäuredimethylester 18



Herstellung analog 17 mit 0,11g Natriummethylat. Ausbeute 0,08g (35 %), gelborange Kristallflitter, Schmp. 160°C (Methanol)

$C_8H_{10}O_4S_2$
(234,3)

Ber.: C 41.01; H 4.30; S 27.37

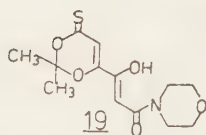
Gef.: C 41.06; H 4.44; S 26.83

UV: 380, 271, 227 nm

NMR: 13,27 (s,2H, D_2O); 6,58 (s,2H); 4,10 (s,6H)

MS (m/e): 234 (M^+), 201, 178, 159, 117, 101, 89, 85, 75, 69, 58, 45, 43

8. 2,2-Dimethyl-6-(morpholinocarbonyl-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 19



0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0,2g Morpholin in 5 ml Äthanol und rührt das Gemisch 15 Min.

Nach Zugabe von etwa 0,5g Ionenaustauscher I "Merck" (stark saurer Kationenaustauscher) und weiteren 15 Min. Rühren wird abfiltriert und das Filtrat nach Einengen über eine Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute 0,05g (17 %), goldorange Kristalle, Schmp. 137°C (Petroläther)

$C_{13}H_{17}NO_5S$ (299,3)

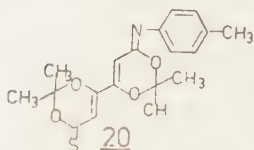
UV: 354, 240, 211 nm

IR: 2850, 1720, 1600, 1580/60, 1390/80, 1300, 1150/20 cm^{-1}

NMR: 14,49 (s,1H, D_2O); 6,82 (s,1H); 5,91 (s,1H); 3,71 (s,8H); 1,78 (s,6H)

MS (m/e): 299 (M^+), 271, 267, 213, 209, 198, 186, 182, 157, 129, 114, 95, 88, 86, 69, 58, 43

9. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-p-tolylimino-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 20

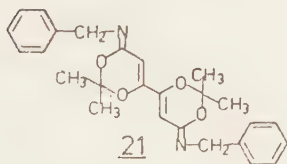


0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 0,1g p-Toluidin in 5 ml Methanol versetzt. Das Gemisch wird

in einer Porzellanschale eingedampft und der Rückstand auf einer Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute: 0,025g (7 %), braunoranges Pulver, Schmp. 111°C (Methanol)

$C_{19}H_{21}NO_4S$	Ber.: C 63.50; H 5.88; N 3.90; S 8.92
(359,4)	Gef.: C 62.76; H 6.03; N 3.87; S 8.77
UV:	<u>363</u> , 256, 225 nm
IR:	3140, 1650, 1580, 1510, 1400/1390, 1350, 1325, 1260, 1200, 1160, 1000, 820 cm^{-1}
NMR:	7,15 (s,4H); 6,62 (s,1H); 6,42 (s,1H); 2,37 (s,3H); 1,78 (s,6H); 1,67 (s,6H)
MS (m/e):	359 (M^+), 301, 273, 243, 216, 184, 158, 130, 91, 85, 77, 69, 65, 58, 43

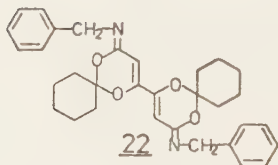
10. Bi-[2,2-dimethyl-4-benzylimino-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 21



Eine Lösung von 0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 0,3g Benzylamin in 5 ml Methanol versetzt. Man läßt in einer Porzellanschale das Lösungsmittel verdunsten, spült den zurückbleibenden Kristallbrei auf eine Nutsche und wäscht mit Wasser, Methanol und Äther. Ausbeute: 0,25g (~57 %), fast farblose Kristalle, Schmp. 158°C (Äthanol)

$C_{28}H_{28}N_2O_4$	Ber.: C 72.21; H 6.52; N 6.48
(432,5)	Gef.: C 70.68; H 6.24; N 6.31
UV:	<u>305</u> nm
IR:	300, 1665, 1600, 1500, 1460, 1395/1380, 1340, 1210, 1125, 1065, 990, 900, 810 cm^{-1}
NMR:	7,37 (s,10H); 6,12 (s,2H); 4,57 (s,4H); 1,62 (s,12H)
MS (m/e):	434 (M^+ +2), 376, 317, 260, 227, 160, 108, 93, 59, 45, 43

11. Bi-[4-benzylimino-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-
6-yl] 22



Herstellung analog 21 aus 0,37g 9.
Ausbeute: 0,18g (35 %), farbloses
Pulver, Schmp. 183°C (Äthanol)

$C_{32}H_{36}N_2O_4$

Ber.: C 74.98; H 7.07; N 5.46

(512,6)

Gef.: C 74.87; H 6.61; N 5.66

UV:

308 nm

IR:

3100, 2940, 1655, 1590, 1500, 1450, 1320,
1290/80/70/50, 1220, 1150, 1070 cm^{-1}

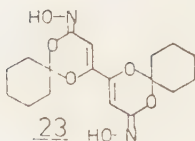
NMR:

7,32 (s,10H); 6,09 (s,2H); 4,58 (s,4H);
1,77 (m,20H)

MS (m/e):

512 (M^+), 416, 316, 225, 158, 105, 91, 77, 65

12. Bi-[4-hydroxylimino-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclo-
hexan-6-yl] 23



0,37g (0,001 Mol) 9 und 0,14g Hydroxyl-
amin·HCl werden in 10 ml Pyridin unter
gelindem Erwärmen gelöst. Sobald die
Lösung farblos geworden ist, wird sie
unter kräftigem Rühren in kaltes Wasser eingegossen.
Ausbeute: 0,12g (~32 %), farblose Nadeln, Schmp. 257°C
(Äthanol)

$C_8H_{24}N_2O_6$

Ber.: C 59.33; H 6.63; N 7.69

(364,4)

Gef.: C 59.15; H 5.94; N 7.63

UV:

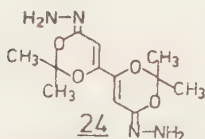
314 nm

IR: 3360, 3140, 1645, 1450, 1350, 1150, 1100, 1030, 980 cm^{-1}

NMR (d_6 -DMSO): 10,45 (m, 2H, D_2O); 5,88-6,40 (m, 2H); 1,69 (m, 2OH)

MS (m/e): 364 (M^+), 251, 219, 182, 168, 154, 139, 114, 99, 84, 79, 69, 55

13. Bi-[2,2-dimethyl-4-hydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 24



Zu einer Lösung von 0,29g (0,001 Mol) 5 in 30 ml Methylenchlorid wird eine Lösung von 1g Hydrazinhydrat in 10 ml Isopropanol zugetropft. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird im Vakuum eingeeengt. Ausbeute: 0,27g (95 %), blaß-zitronengelbe Kristallnadeln, Schmp. 212°C (Methanol)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ Ber.: C 51.06; H 6.42; N 19.80

(282,3) Gef.: C 50.76; H 6.22; N 19.27

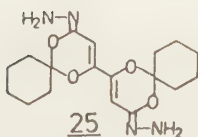
UV: 337, 350 (s) nm

IR: 3380, 3300, 3200, 1720, 1615, 1390/80/65 cm^{-1}

NMR: 5,74 (s, 2H); 5,20 (s, 4H, D_2O); 1,63 (s, 12H)

MS (m/e): 362, (M^+ +80), 322 (M^+ +40), 288, 236, 191, 181, 178, 138, 123, 98, 83, 69, 56, 43

14. Bi-[4-hydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 25



Herstellung analog 24 aus 0,37g 9. Ausbeute: 0,16g (45 %), blaßorange Nadeln, Schmp. 218°C (Äthanol)

$C_{18}H_{26}N_4O_4$

Ber.: C 59.66; H 7.22; N 15.46

(362,4)

Gef.: C 59.61; H 6.94; N 15.21

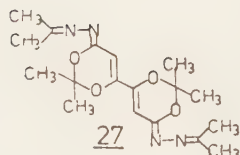
UV: 338, 352 nm

IR: 3400/3300, 2940/2860, 1605, 1470/50, 1375,
1300/1290/80/70, 1155, 1070, 940 cm^{-1}

NMR: 5,94 (s,2H); 5,16 (s,4H, D_2O); 1,73 (m,2OH)

MS (m/e): 442 ($M^+ + 80$), 402 ($M^+ + 40$), 362 (M^+), 328,
288, 221/218, 138, 123, 81, 56

15. Bi-[2,2-dimethyl-4-isopropylidenhydrazono-2H,4H-1,3-
dioxin-6-yl] 27



0,28g (0,001 Mol) 24 wird in 5 ml
Aceton unter gelindem Erwärmen ge-
löst. Nach dem Abkühlen fällt 27
in Form zitronengelber Nadeln,
Schmp. 162°C (Aceton), aus. Aus-
beute: 0,13g (36 %).

$C_{18}H_{26}N_4O_4$

Ber.: C 59.66; H 7.27; N 15.46

(362,4)

Gef.: C 59.85; H 7.17; N 14.87

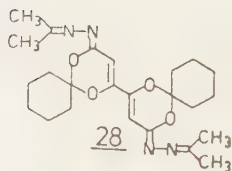
UV: 337 nm

IR: 3000, 1645, 1450, 1390/80, 1350 cm^{-1}

NMR: 6,12 (s,2H); 1,99 (d,12H); 1,68 (s,12H)

MS (m/e): 364 ($M^+ + 2$), 289, 250, 236, 191, 181, 166,
138, 123, 108, 83, 56, 43

16. Bi-[4-isopropylidenhydrazono-2H,4H-1,3-dioxin-2-
spirocyclohexan-6-yl] 28



0,36g (0,001 Mol) 25 werden in 30 ml
Äther suspendiert und zum Rückfluß
erhitzt. Dazu wird solange tropfen-
weise Aceton zugegeben, bis eine
klare Lösung entstanden ist. Nach

dem Abkühlen fällt 28 als feines, schwach gelbliches Pulver, Schmp. 147°C, aus. Ausbeute: 0,05g (-10 %)

$C_{24}H_{34}N_4O_4$

Ber.: C 64.14; H 7.74; N 12.66

(446,5)

Gef.: C 64.27; H 7.40; N 12.66

UV:

335 nm

IR:

2940, 1645/1615, 1450, 1370/40, 1290/1275, 1260/1245, 1150, 1090, 990, 805 cm^{-1}

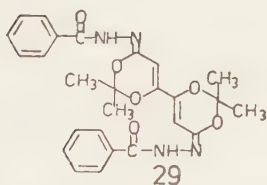
NMR:

6,10 (s,2H); 2,10 (s,6H); 1,92 (s,6H); 1,80 (m,2OH)

MS (m/e):

446 (M^+), 329, 221/218, 149, 123, 81, 69

17. Bi-[2,2-dimethyl-4-benzhydrazido-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 29



0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0,3g Benzhydrazid versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der gelbe, kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute:

0,38g (77 %), blaßorange Kristallnadeln, Schmp. 216°C (Äthanol)

$C_{26}H_{26}N_4O_6$

Ber.: C 63.67; H 5.34; N 11.42

(490,5)

Gef.: C 63.41; H 5.14; N 11.27

UV:

367, 348, 389, 333 (s), 230 nm

IR:

3200, 1670/30, 1580, 1525, 1395/80; 1360, 1275, 1200, 1145/30; 1060, 870 cm^{-1}

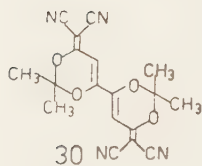
NMR:

9,27 (s,2H, D_2O); 7,67 (m,1OH); 6,23 (s,2H); 1,67 (s,12H)

MS (m/e):

492 ($M^+ + 2$), 490 (M^+), 433, 375, 346, 318, 297, 269, 257, 227, 187, 160, 144, 116, 105, 89, 77, 69, 58

18. Bi-[2,2-dimethyl-4-dicyanomethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 30



0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 1g Malodinitril bei ca. 110°C gelöst. Dazu gibt man eine Spatelspitze Quecksilber-II-cyanid und hält den Ansatz ca. 30 Min. bei dieser Temperatur. Anschließend gibt man 20 ml Methanol

zu und filtriert heiß. Der Rückstand wird mit heißem Methanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt und abgekühlt. Ausbeute Rohprodukt: 0,09g (25 %). Zur vollständigen Reinigung wird auf einer Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute 0,04g (12 %), gelbes Pulver, Schmp. 260°C (Methanol)

$C_{18}H_{14}N_4O_4$

Ber.: C 61.72; H 4.02; N 15.99

(350,3)

Gef.: C 60.23; H 4.20; N 15.98

UV:

417, 393, 376 (s), 442, 286 (s), 235 nm

IR:

3080, 2240/20, 1600, 1395/80; 1270, 1200 cm^{-1}

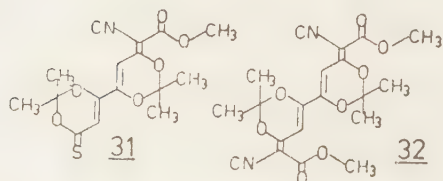
NMR:

6,95 (s,2H); 1,90 (s,12H)

MS (m/e):

350 (M^+), 292, 234, 199, 186, 175, 117, 95, 89, 69

19. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-carbomethoxycyanomethylen-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 31 und Bi-[2,2-dimethyl-4-carbomethoxycyanomethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 32



0,29g (0,001 Mol) 5 wird in 2 ml Cyanessigsäuremethylester suspendiert, mit einer Spatelspitze Kupfer-II-acetat

versetzt und etwa 30 Min. auf 120°C erhitzt. Nach dem Ab-

kühlen und Zugabe von 20 ml Methylenchlorid wird filtriert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid gewaschen, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Das Filtrat wird eingeeengt und auf Trockensäule mit dem Standardlaufmittel chromatographiert.

Ausbeute an 31: 0,03g (8 %)

Ausbeute an 32: 0,06g (15 %)

31: Orange Kristalle, Schmp. 167°C (Methanol)

$C_{16}H_{17}NO_6S$ Ber.: C 54.69; H 4.87; N 3.99; S 9.13

(351,4) Gef.: C 54.69; H 4.85; N 3.90; S 8.94

UV: 386, 404, 429 (s), 231, 278 (s) nm

IR: 2240, 1720, 1580, 1400/1390; 1355, 1280, 1200, 1160/20 cm^{-1}

NMR: 7,77 (s,1H); 6,65 (s,1H); 3,88 (s,3H); 1,83 (s,6H); 1,76 (s,6H)

MS (m/e): 351 (M^+), 208, 166, 150, 106, 85, 78, 73

32: Gelbes Pulver, Schmp. 285°C (Methanol)

$C_{20}H_{20}N_2O_8$ Ber.: C 57.69; H 4.84; N 6.73

(416,4) Gef.: C 57.77; H 4.54; N 6.90

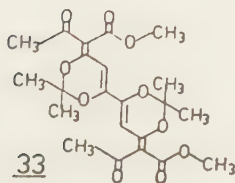
UV: 412, 390, 372 (s), 439, 280, 234 nm

IR: 2230, 1720, 1580, 1400/1390/60, 1270, 1200, 1125 cm^{-1}

NMR: 7,68 (s,2H); 3,85 (s,6H); 1,76 (s,12H)

MS (m/e): 416 (M^+), 352, 258, 206, 168, 150, 141, 85, 73

20. Bi-[2,2-dimethyl-4-(acetyl-carboximethylen)-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 33



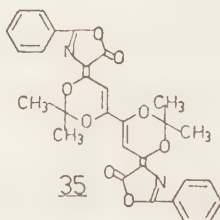
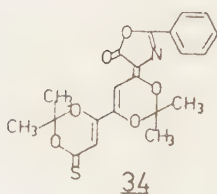
0,29g (0,001 Mol) 5 werden unter Erwärmen in 5 ml Acetessigester gelöst. Dazu gibt man eine Spatelspitze Kupfer-II-acetat und hält den Ansatz ca. 30 Min. bei etwa 120°C, dann wird

heiß filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale stehen gelassen, bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Der honigartige Rückstand wird auf einer Trockensäule mit dem Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute 0,03g (~7 %), gelbliche Kristalle, Schmp. 196°C (Petroläther)

$C_{22}H_{26}O_{10}$ Ber.: C 58.67; H 5.81
(450,4) Gef.: C 58.75; H 5.98
UV: 383, 230, 283 (s) nm
IR: 1710, 1620, 1390, 1385, 1340, 1275/1265, 1205, 1095 cm^{-1}
NMR: 7,2 (s, 2H); 3,78 (s, 6H); 2,38 (s, 6H); 1,70 (s, 12H)
MS (m/e): 450 (M^+), 420, 280, 225, 183, 167, 149, 125, 115, 91, 77, 73, 59, 43

21. 2,2-Dimethyl-6-[2',2'-dimethyl-4'-(2''-phenyl-5''-oxo-oxazolin-4''-yliden)-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl]-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 34 und

Bi-[2,2-dimethyl-4-(2'-phenyl-5'-oxo-oxazolin-4'-yliden)-2H-4H-1,3-dioxin-6-yl] 35



0,29g (0,001 Mol)
5 und 0,7 g Hippursäure werden in 20 ml Acetanhydrid auf etwa 100°C erhitzt. Zu der Lösung wird eine Spatelspitze Kupfer-II-acetat gegeben; nach etwa 60 Min. wird

filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt auf einer Trockensäule mit Methylenchlorid chromatographiert.

Ausbeute an 34: 0,06g (15 %)

Ausbeute an 35: 0,05g (10 %)

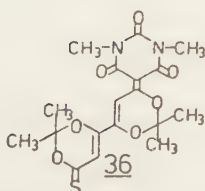
34: Kupferfarbene, sehr feine Nadeln, Schmp. 210°C (Aceton)

$C_{21}H_{19}NO_6S$ Ber.: C 61.01; H 4.63; N 3.39; S 7.76
(413,4) Gef.: C 61.51; H 4.80; N 3.23; S 7.80
UV: 425, 470, 422(s), 498(s), 397(s), 322(s), 264 nm
IR: 1775, 1740, 1640, 1570, 1390/80/60, 1325, 1180, 990/970, 890, 700 cm^{-1}
NMR: 7,40-8,20 (m,6H); 6,70 (s,1H); 2,00 (s,6H); 1,80 (s,6H)
MS (m/e): 413 (M^+), 355, 270, 218, 212, 184, 155, 105, 85, 77, 69, 58, 51, 44

35: Purpurrotes Pulver, Schmp. >360°C (Aceton)

$C_{30}H_{24}N_2O_8$ Ber.: C 66.67; H 4.47; N 5.18
(540,5) Gef.: C 64.65; H 4.40; N 5.07
UV: 404, 372, 345 (s), 440, 321 (s), 265 (s) nm
IR: 1775, 1745, 1645, 1585, 1400/1385, 1375, 1330, 1130, 1000, 960, 890, 705 cm^{-1}
MS (m/e): 538 (M^+-2), 480, 445, 434, 270, 212, 184, 156, 105, 91, 83, 77, 69, 58, 51, 43

22. 2,2-Dimethyl-6-[2',2'-dimethyl-4'-(1',3'-dimethyl-2',4'',6''-trioxoperhydropyrimidin-5'-yliden)-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl]-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 36



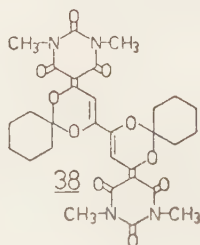
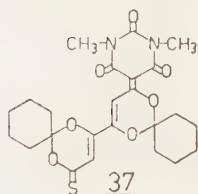
0,29g (0,001 Mol) 5 und 0,33g N,N-Dimethylbarbitursäure werden in 30 ml Acetanhydrid gelöst. Nach Erwärmen auf ca. 95°C wird unter Rühren eine Spatelspitze Quecksilber-II-cyanid zugegeben und das Gemisch ca. 30 Min. bei 95°C gerührt. Danach wird noch heiß filtriert und der Rückstand mit Methylenchlorid ge-

waschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und - nötigenfalls nach Säulenchromatographie - aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,08g (20 %), orange Nadeln, Schmp. 207°C (Methanol)

$C_{18}H_{20}N_2O_7S$ Ber.: C 52.94; H 4.93; N 6.86; S 7.85
(408,4) Gef.: C 53.05; H 5.09; N 6.01; S 7.00
UV: 420, 404, 395 (s), 443 (s), 278, 243 nm
IR: 1720, 1670/50, 1560/20, 1395/1380, 1355, 1205/1190, 1160, 1025, 920 cm^{-1}
NMR: 8,3 (s, 1H); 7,16 (s, 1H); 3,5 (d, 6H, J=2Hz); 1,82 (d, 12H, J=2Hz)
MS (m/e): 408 (M^+), 265, 225, 207, 181, 126, 111, 93, 69

23. 6-[4-(1^{'''},3^{'''}-dimethyl-2^{'''},4^{'''},6^{'''}-trioxo-perhydro-pyrimidin-5^{'''}-yliden)-2^{''}H,4^{''}H-1,3^{''}-dioxin-2^{''}-spirocyclohexan]-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-4-thion 37 und

Bi-[4-(1^{''},3^{''}-dimethyl-2^{''},4^{''},6^{''}-trioxo-perhydropyrimidin-5^{''}-yliden)-2H,4H-1,3-dioxin-2-spirocyclohexan-6-yl] 38



Herstellung analog 36
aus 0,39g (0,001 Mol) 9;
Reinigung und Trennung
säulenchromatographisch
auf Trockensäule mit
Standardlaufmittel.

Ausbeute an 37: 0,08g (~17 %)

Ausbeute an 38: 0,39g (~64 %)

37: Rotbraune, feine Nadeln, Schmp. 215°C (Methanol)

$C_{24}H_{28}N_2O_7S$ Ber.: C 59.00; H 5.77; N 5.73; S 6.56
(488,5) Gef.: C 58.96; H 5.82; N 5.63; S 6.58
UV: 419, 403, 445 (s), 282, 241 nm

IR: 2940, 1720, 1660/50, 1560, 1530, 1450, 1350, 1275, 1200, 1175, 1150, 1120, 1090 cm^{-1}

NMR: 8,33 (s,1H); 6,67 (s,1H); 3,38 (s,6H); 1,92 (m,2OH)

MS (m/e): 488 (M^+), 454, 390, 363, 306, 265, 181, 157, 108, 98, 91, 69, 55

38: Goldbraune Plättchen, Schmp. 285°C (Äthanol)

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{10}$ Ber.: C 59.04; H 5.61; N 9.18
(610,3) Gef.: C 58.15; H 5.26; N 9.27

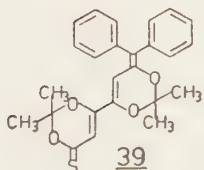
UV: 436, 412, 466, 387 (s), 301 (s), 256 nm

IR: 2940, 1720, 1660/50, 1560, 1510, 1460, 1350, 1290, 1200, 1150, 1050, 1025, 930 cm^{-1}

NMR: 8,28 (s,2H); 3,38 (s,12H); 2,00 (m,2OH)

MS (m/e): 610 (M^+), 305 ($M^+/2$), 263, 207, 181, 157, 149, 107, 98, 81, 69, 55

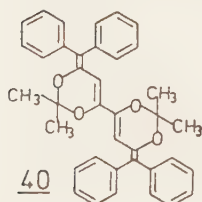
24. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-diphenylmethylen-2H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-thion 39



0,29g 5 (0,001 Mol) werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 0,5g Diphenyldiazomethan in 20 ml Äther versetzt. Man gibt eine Spatelspitze Kupfer-II-acetat zu, rührt 24 Std. bei Raumtemperatur und filtriert. Der Rückstand wird mit wenig Äther gewaschen. Das Filtrat wird eingedampft und der orangefarbene Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 0,084g (20 %), orangefarbene, feine Nadeln, Schmp. 290°C (Ligroin)

$C_{25}H_{24}O_4S$	Ber.: C 71.41; H 5.75; S 7.62
(420,5)	Gef.: C 71.30; H 5.88; S 7.61
UV:	<u>430</u> , 261, 216 nm
IR:	1620, 1600, 1560, 1500, 1450, 1390/80, 1200, 1150, 1000, 820, 775, 700 cm^{-1}
NMR:	7,52 (m,10H); 6,57 (s,1H); 6,38 (s,1H); 1,71 (s,6H); 1,64 (s,6H)
MS (m/e):	420 (M^+), 360, 302, 258, 232, 215, 191, 184, 168, 141, 128, 115, 93, 77, 64

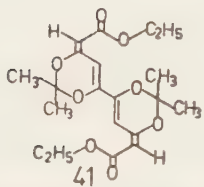
25. Bi-[2,2-dimethyl-4-diphenylmethylen-2H,4H-1,3-
dioxin-6-yl] 40



Herstellung analog 39 mit 2g Diphenyl-
diazomethan. Ausbeute 0,05g (~10 %),
tiefgelbe Nadeln, Schmp. 284°C (Ligroin)

$C_{38}H_{34}O_4$	Ber.: C 82.29; H 6.17
(554,7)	Gef.: C 80.69; H 6.12
UV:	<u>402</u> , 394, 242 nm
IR:	1620, 1600, 1500, 1445, 1390/80, 1200, 1135, 1055, 820, 770 cm^{-1}
NMR:	7,62 (s,20H); 6,02 (s,2H); 1,52 (s,12H)
MS (m/e):	554 (M^+), 438, 411, 334, 306, 248, 220, 190, 165, 105, 91, 77, 69, 59, 43, 41

26. Bi-[2,2-dimethyl-4-carboäthoximethylen-2H,4H-1,3-dioxin-6-yl] 41



0,29g (0,001 Mol) 5 werden in 2 ml Diazoessigsäureäthylester gelöst und unter Rühren auf ca. 100°C erwärmt. Nach 60 Min. gibt man eine Spatelspitze Kupfer-II-acetat dazu, rührt weitere 120 Min. und filtriert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid mehrfach ausgewaschen, eingeengt und auf einer Trockensäule mit Methylenchlorid chromatographiert. Ausbeute: 0,06g (15 %), orangegelbe Kristalle, Schmp. 187°C (Methanol)

C₂₀H₂₆O₈

Ber.: C 60.90; H 6.64

(394,4)

Gef.: C 61.07; H 6.54

UV:

362, 271, 229 nm

IR:

3140, 1695, 1620, 1400/1385, 1300, 1260/70, 1200, 1140, 1120 cm⁻¹

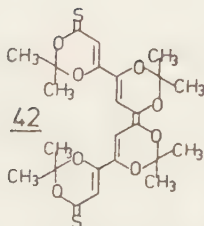
NMR:

7,38 (s,2H); 5,29 (s,2H); 4,19 (q,4H);
1,62 (s,12H); 1,29 (t,6H)

MS (m/e):

394 (M⁺), 348, 263, 197, 139, 111, 87, 69

27. Bi-[2,2-dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-thioxo-2H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-yliden] 42

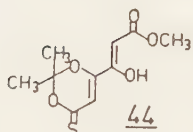


In eine frisch bereitete Lösung von 0,17g Natriumäthanthiolat in 5 ml Äthanthiol werden 0,29g (0,001 Mol) 5 eingerührt. Die violette Lösung wird rasch bei Raumtemperatur im Vakuum eingeengt und auf einer Kieselgeldickschichtplatte ("Merck" PSC60F₂₅₄) mit Benzol:Tetrachlorkohlenstoff 1:1 chromatographiert. Die purpurviolette Zone, in der sich 42 befindet, wird nach der Entwicklung sofort (naß!) von der Platte abgetragen und mit Methylenchlorid

extrahiert. Die chromatographische Trennung ist ggfs. mehrfach zu wiederholen. Ausbeute: 0,01g (~4 %), schwarzviolett-tes Pulver, ab ~145°C/Zers. (ohne Schmelzen)

$C_{24}H_{28}O_8S_2$	Ber.: C 56.68; H 5.54; S 12.61
(508,6)	Gef.: C 56.84; H 5.57; S 10.89
UV:	<u>534</u> , 229, 297, 382 (s) nm
IR:	1590/60, 1380/70, 1250/40, 1160, 835 cm^{-1}
NMR:	6,57 (m,2H); 6,07 (s,2H); 1,78 (s,12H); 1,41 (s,12H)
MS (m/e):	508 (M^+), 450, 392, 306, 279, 249, 235, 222, 207, 196, 181, 168, 155, 141, 129, 119, 111, 99, 91, 85, 69, 58, 43

28. 2,2-Dimethyl-6-(carbomethoxy-acetyl)-2H,4H-1,3-
dioxin-4-thion 44

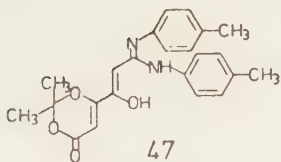


0,27g (0,001 Mol) 6 werden in 30 ml Methylen-
chlorid gelöst. Dazu wird unter Eiskühlung
eine frisch bereitete Lösung von 0,1g
Natriummethylat in 5 ml Methanol zugetropft.

Man läßt etwa 15 Min. weiterrühren und gibt dann etwa 1g
Ionenaustauscher I "Merck" (stark saurer Kationenaustauscher)
zu. Nach weiteren 15 Min. wird abfiltriert und das Filtrat
vorsichtig im Vakuum eingeeengt. Ausbeute: 0,18g (75 %),
blaßbrote Nadeln, Schmp. 137°C (Petroläther)

$C_9H_{12}O_5S$	Ber.: C 49.17; H 4.95; S 13.13
(244,2)	Gef.: C 49.32; H 5.08; S 13.01
UV:	<u>345</u> , 240, 219 nm
IR:	3110, 1650, 1570, 1450, 1390, 1365, 1190/50 cm^{-1}
NMR:	11,63 (s,1H, D_2O); 6,82 (s,1H); 5,78 (s,1H); 3,83 (s,3H); 1,77 (s,6H)
MS (m/e):	244 (M^+), 216, 186, 155, 115, 101, 85, 69

29. 2,2-Dimethyl-6-(N,N'-di-p-tolylamidino-acetyl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 47



Eine Lösung von 0,27g (0,001 Mol) 6 in 30 ml Methylenchlorid wird mit einer Lösung von 0,25g p-Toluidin in 5 ml Äthanol versetzt. Das Gemisch wird in einer Porzellanschale stehen gelassen, bis das Lösungsmittel verdunstet ist.

Der kristalline Rückstand wird auf eine Nutsche gespült und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Pyridin umkristallisiert. Ausbeute: 0,27g (70 %), blaßgelbe Nadeln, Schmp. 161°C (Methanol/Pyridin)

$C_{23}H_{24}N_2O_4$

Ber.: C 70.39; H 6.16; N 7.14

(392,4)

Gef.: C 70.36; H 6.17; N 7.02

UV:

312, 220, 189 nm

IR:

3340, 1715, 1630/15/00; 1575, 1525, 1405/
1395, 1480/70, 1380, 1220, 1040 cm^{-1}

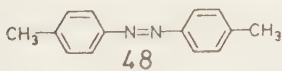
NMR:

13,17 (s,1H, D_2O); 7,20 (m,8H); 6,60 (s,1H, D_2O);
6,00 (s,1H); 5,43 (s,1H); 2,63 (s,3H); 1,9 (s,6H)

MS (m/e):

334 (M^+ -58), 306, 289, 263, 200, 158, 106,
91, 77, 65, 58, 43

30. 4,4-Dimethylazobenzol 48



1g (0,01 Mol) p-Toluidin wird in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 1g Cu-II-acetat versetzt. Nach einwöchigem Stehen wird filtriert, der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen und über eine Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute: 0,32g (~30 %), rot-orange Kristallschuppen, Schmp. 133°C (Methanol)

$C_{14}H_{14}N_2$

Ber.: C 79.97; H 6.70; N 13.32

(210,3)

Gef.: C 78.87; H 6.56; N 13.59

UV:

334, 237, 435 nm

IR:

1600, 1510, 1305/1295, 1175, 1015, 860/40 cm^{-1}

NMR:

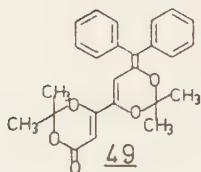
7,68 (m,8H); 2,42 (s,6H)

MS (m/e):

210 (M^+), 181, 165, 119, 91, 65, 41, 39

31. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-diphenylmethylen-

-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 49



Herstellung analog 39 und 40 aus 0,27g (0,001 Mol) 6 und 0,5g Diphenyldiazomethan. Ausbeute: 0,05g (~12 %), gelbes Pulver, Schmp. 155°C (Ligroin)

$C_{25}H_{24}O_5$

Ber.: C 74.25; H 5.98

(404,4)

Gef. C 73.58; H 6.12

UV:

380, 265, 300 (s) nm

IR:

1750, 1640, 1500, 1450, 1400/1390, 1205, 1000, 820, 770, 700 cm^{-1}

NMR:

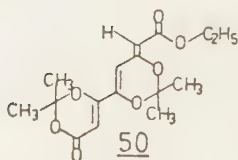
7,28 (s,10H); 6,27 (s,1H); 5,72 (s,1H); 1,63 (s,6H)

MS (m/e):

404 (M^+), 346, 288, 190, 165, 106, 77, 69

32. 2,2-Dimethyl-6-(2',2'-dimethyl-4'-carboäthoximethylen-

-2'H,4'H-1',3'-dioxin-6'-yl)-2H,4H-1,3-dioxin-4-on 50



0,27g (0,001 Mol) 6 werden in 2 ml Diazoessigsäureäthylester gelöst und unter Rühren auf 120°C erwärmt. Nach 60 Min. gibt man eine Spatelspitze Kupfer-II-acetat zu, rührt weitere

120 Min. und filtriert. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid gewaschen, eingengt und auf einer Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert. Ausbeute: 0,01g (3 %), zitronengelbe Kristalle, Schmp. 143°C (Methanol)

$C_{16}H_{20}O_7$

Ber.: C 59.26; H 6.21

(324,3)

Gef.: C 59.04; H 6.26

UV:

334, 240 nm

IR:

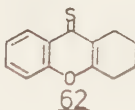
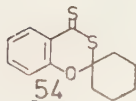
3130, 1735, 1625, 1400/1385, 1210, 1150 cm^{-1}

MS (m/e):

324 (M^+), 266, 221, 209, 197, 163, 151, 139, 127, 115, 99, 87, 69, 58, 43

33. Spiro [1,3-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-thion 54 und

1,2,3,4-Tetrahydroxanthen-9-thion 62



1,78g (0,01 Mol) 51 und 6g P_4S_{10} werden ca. 3 Std. mit 100 ml Toluol zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren

wird der Rückstand erst zweimal mit je 50 ml heißem Benzol (Filtrat + Benzolextrakt = Lösung I), danach zweimal mit 50 ml heißem Aceton gewaschen (=Lösung II). Die auf je 5 ml eingengten Lösungen I und II werden auf je einer Trockensäule mit Standardlaufmittel chromatographiert.

Ausbeute an 54: 1,58g (63 %)

Ausbeute an 62: 0,17g (8 %)

54: Rotviolette, grobe Kristalle, Schmp. 64°C (Petroläther)

$C_{13}H_{14}OS_2$

Ber.: C 62.36; H 5.63; S 25.61

(250,4)

Gef.: C 62.49; H 5.57; S 25.50

UV:

306, 364, 230, 540 nm

IR:

2940/2860, 1600/1570, 1280, 1240, 1225, 1160, 1025, 975, 920, 885, 790/60 cm^{-1}

NMR:

6,9-8,46 (m,4H); 1,89 (m,10H)

MS (m/e):

250 (M^+), 233, 223, 184, 168, 141, 128, 115, 108, 92, 77, 64

62: Hellrotes Pulver, Schmp. 115°C (Äthanol)

$C_{13}H_{12}OS$ Ber.: C 72.19; H 5.59; S 14.82

(216,3) Gef.: C 72.06; H 5.44; S 14.68

UV: 376, 294, 228, 244 nm

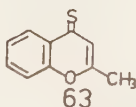
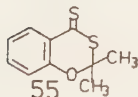
IR: 2940, 1605, 1555, 1465, 1400, 1320, 1270,
1200, 1160, 1015, 975, 930, 780 cm^{-1}

NMR: 7,2-8,78 (m,4H); 2,36 (m,8H)

MS (m/e): 216 (M^+), 201, 187, 168, 121, 115, 108, 99, 77

34. 2,2-Dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-thion 55 und

2-Methyl-4-thiochromon 63



Herstellung analog 54 und 62
aus 1,78g (0,01 Mol) 52.

Ausbeute an 55: 1,32g (63 %)

Ausbeute an 63: 0,21g (12 %)

55: Violettcs Öl, nicht unzersctzt destillierbar

$C_{10}H_{10}OS_2$ Ber.: C 57.11; H 4.79; S 30.49

(210,3) Gef.: C 55.53; H 5.16; S 32.27

UV: 306, 364, 231, 538 nm

IR: 3000, 1605, 1575, 1450, 1390/80, 1280/50,
1180/60, 1030, 975, 920, 885 cm^{-1}

NMR: 6,87-8,46 (m,4H); 1,77 (s,6H)

MS (m/e): 210 (M^+), 136, 119, 107, 74, 69, 59, 43

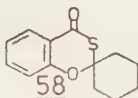
63: Braunviolette Nadeln, Schmp. 95°C (Methanol)

$C_{10}H_8OS$ Ber.: C 68.16; H 4.57; S 18.19

(176,2) Gef.: C 68.00; H 4.48; S 17.99

UV:	373, 284, 221, 243 nm
IR:	1620, 1565, 1470/40, 1400, 1285, 1220, 1160/50, 1125, 950, 830, 765 cm^{-1}
NMR:	7,17-8,67 (m,4H); 2,35 (s,3H)
MS (m/e):	176 (M^+), 131, 121, 115, 108, 77, 69, 63, 51

35. Spiro[1,3-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-on 58

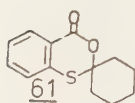


2,5g (0,01 Mol) 54 werden in 30 ml Chloroform gelöst. Dazu gibt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 4g Quecksilber-II-acetat in 20 ml Eisessig und erwärmt auf

dem Wasserbad solange, bis der entstandene Niederschlag weiß wird. Das Gemisch wird filtriert und gut mit Methylenchlorid ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und ausgeschüttelt. Die stark eingeeengte organische Phase wird mit Petroläther versetzt und der gelblich kristalline Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 1,99g (85 %), gelbliche, fast farblose Kristalle, Schmp. 87°C (Äthanol)

$C_{13}H_{14}O_2S$	Ber.: C 66.64; H 6.02; S 13.68
(234,3)	Gef.: C 66.61; H 5.98; S 13.49
UV:	<u>258</u> , 270 (s), 230, 317 nm
IR:	2935/2860, 1640, 1600/1580, 1280, 1230/20, 1205, 1155, 1140/20, 1040, 980, 770 cm^{-1}
NMR:	6,95-8,12 (m,4H); 1,89 (m,10H)
MS (m/e):	234 (M^+), 201, 136, 120, 114, 108, 92, 81, 71

36. Spiro[3,1-benzoxathiin-2-cyclohexan]-4-on 61



15,9g (0,1 Mol) 2-Merkaptobenzoessäure und 10g Cyclohexanon werden in 100 ml Toluol nach Zugabe von 1g p-Toluolsulfonsäure zum Sieden erhitzt (Wasserabscheider).

Nach 3-4 Std. wird die Mischung abgekühlt und mit 1N-Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die verbleibende, rasch erstarrende Masse aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 17,11g (73 %), farblose Kristalle, Schmp. 88°C (Äthanol)

$C_{13}H_{14}O_2S$

Ber.: C 66.64; H 6.01; S 13.69

(234,3)

Gef.: C 66.74; H 6.00; S 13.66

UV:

236, 259, 325 nm

IR:

2930/2860, 1715, 1590, 1440, 1290, 1245, 1120, 1040/30, 970, 900, 785, 745 cm^{-1}

NMR:

7,11-8,30 (m,4H); 1,85 (m,10H)

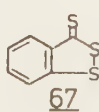
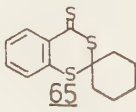
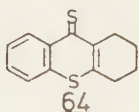
MS (m/e):

234 (M^+), 175, 136, 121, 108, 92, 82, 69

37. 1,2,3,4H-10-thiaanthracen-9-thion 64,

Spiro[1,3-benzodithiin-2,1'-cyclohexan]-4-thion 65 und

1,2-Benzodithiol-3-thion 67 (Benzotrithion)



Herstellung analog 54 und 62 aus 2,34g (0,01 Mol) 51

und 7g P_4S_{10} .

Ausbeute an 64: 0,23g (10 %)

Ausbeute an 65: 0,80g (30 %) verunreinigt mit 67!

Ausbeute an 67: 0,37g (20 %)

64: Blauviolette Plättchen, Schmp. 130°C (Aceton)

$C_{13}H_{12}S_2$ Ber.: C 67.19; H 5.20; S 27.59
 (232,4) Gef.: C 67.29; H 5.21; S 27.48
 UV: 420, 247, 240 (s), 231 (s), 296, 278 (s) nm
 IR: 2940, 1600, 1560/20, 1250, 1200, 1180/60,
 1030, 770, 735 cm^{-1}
 NMR: 7,28-9,17 (m,4H); 2,42 (m,8H)
 MS (m/e): 232 (M^+), 217, 199, 185, 166, 152, 132,
 120, 108, 77, 69

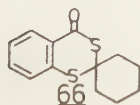
65: Violettes Öl, nicht unzersetzt destillierbar

$C_{13}H_{14}S_3$ (266,4)
 UV: 304, 363, 230, 256 (s), 536 nm
 IR: 1580, 1535, 1430, 1340, 1295, 1240, 1170,
 1135, 1000, 770 cm^{-1}
 NMR: 7,03-8,60 (m,4H); 1,82 (m,10H)
 MS (m/e): 266 (M^+), 234, 184, 140, 120, 108, 93, 82, 69

67: Goldorange Plättchen, Schmp. 98°C (Petroläther)

$C_7H_4S_3$ (184,3)
 UV: 273, 282, 291, 448, 430, 229, 243, 310(s) nm
 IR: 1590, 1440, 1280/50, 1020, 900, 760, 720 cm^{-1}
 NMR: 7,28-8,38 (m,4H)
 MS (m/e): 184 (M^+), 183, 139, 120, 108, 93, 76, 69

38. Spiro[1,3-benzodithiin-2,1'-cyclohexan]-4-on 66

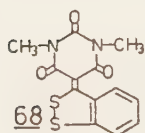


Herstellung analog 58 aus 2,7g (0,01 Mol)
65. Ausbeute 0,75g (30 %), schwach gelb-
 liche Kristalle, Schmp. 103°C (Äthanol)

$C_{13}H_{14}OS_2$ Ber.: C 62.36; H 5.63; S 25.61
 (250,4) Gef.: C 62.37; H 5.54; S 25.44

UV: 245, 267, 345 nm
 IR: 2930, 2850, 1625, 1585, 1435, 1260/10, 1190, 1135, 1075, 1010, 940, 770/50/30 cm^{-1}
 NMR: 7,20-8,13 (m,4H); 1,84 (m,10H)
 MS (m/e): 250 (M^+), 217, 168, 152, 147, 136, 121, 114, 108, 81, 77, 65, 58, 53, 43, 41

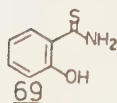
39. 1,3-Dimethyl-5-(1',2'-benzodithiol-3'-yliden)-barbitur-
säure 68



Herstellung analog 12 aus 0,37g (0,02 Mol) Benzotrithion und 0,7g N,N-Dimethylbarbitursäure. Ausbeute: 0,49g (80 %), orange, sehr feine, verfilzte Nadeln, Schmp. 255°C (Methanol)

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ Ber.: C 50.97; H 3.29; N 9.14; S 20.93
 (306,3) Gef.: C 51.10; H 3.33; N 9.04; S 20.76
 UV: 470, 234, 242, 267, 307 nm
 IR: 1700, 1650, 1605, 1425, 1290, 1225, 1165, 1105, 995, 915, 755 cm^{-1}
 MS (m/e): 306 (M^+), 248, 192, 164, 120, 108, 96, 74

40. 2-Hydroxi-thiobenzamid 69

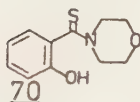


2,1g (0,01 Mol) 55 werden in 30 ml Äthanol suspendiert und mit 10 ml 6N-Ammoniaklösung intensiv geschüttelt. Nach wenigen Minuten scheidet sich 69 in kirschroten, feinen Nadeln, Schmp. 117°C (Äthanol), ab. Ausbeute: 0,3g (20 %)

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NOS}$ Ber.: C 54.88; H 4.60; N 9.14; S 20.93
 (153,2) Gef.: C 54.98; H 4.58; N 9.26; S 19.67
 UV: 298, 263, 233, 338 nm
 IR: 3400/3300/3200, 2860, 1640/20, 1580, 1490, 1390/20, 1240, 1160/20/10, 900, 760 cm^{-1}

NMR: 11,65 (m,1H,D₂O); 7,67-6,77 (m,6H; nach D₂O:4H)
 MS (^m/e): 153 (M⁺), 136, 120, 108, 102, 91, 76, 65

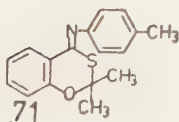
41. 2-Hydroxi-thiobenzmorpholid 70



2,1g (0,01 Mol) 55 werden mit 0,9g Morpholin etwa 15 Min. in 20 ml Äthanol zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der eingeengten Lösung farblose Kristalle, Schmp. 170°C (Äthanol), ab. Ausbeute: 1,2g (54 %)

C₁₁H₁₃NO₂S (223,2)
 UV: 293, 241, 372 (s) nm
 IR: 3150, 1605/1590, 1520/1500, 1455/1440, 1350, 1290, 1265, 1240/20, 1110, 1030, 760 cm⁻¹
 NMR: 6,77-7,63 (m,5H; nach D₂O:4H); 3,96 (m,8H)
 MS (^m/e): 223 (M⁺), 192, 178, 153, 137, 120, 108, 91, 77, 65, 56, 43

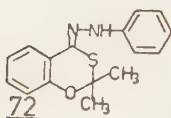
42. 2,2-Dimethyl-4-p-tolylimino-1,3-benzoxathiin 71



2,1g (0,01 Mol) 55 werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 1g p-Toluidin in 10 ml Methanol versetzt. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende gelbe Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,59g (23 %), gelbe Kristalle, Schmp. 73°C (Äthanol)

C₁₅H₁₇NOS Ber.: C 69.45; H 6.60; N 5.40; S 12.36
 (259,4) Gef.: C 70.91; H 5.94; N 5.20; S 14.42
 UV: 256, 234, 314 nm
 IR: 1610, 1580/10, 1480/60, 1285, 1180/60/30/10, 980/40, 835, 765 cm⁻¹
 NMR: 6,76-8,50 (m,8H); 2,35 (s,3H); 1,73 (s,6H)
 MS (^m/e): 283 (M⁺), 268, 209, 133, 120, 108, 91, 78, 65

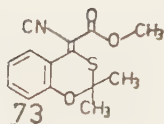
43. 2,2-Dimethyl-4-phenylhydrazono-1,3-benzoxathiin 72



Zu einer Lösung von 2,1g (0,01 Mol) 55 in Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 1,1g Phenylhydrazin in Äthanol. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,28g (10 %), gelbliche Nadeln, Schmp. 80°C (Äthanol)

$C_{16}H_{16}N_2OS$ Ber.: C 67.57; H 5.66; N 9.85; S 11.27
(284,4) Gef.: C 67.67; H 5.68; N 9.89; S 11.12
UV: 350, 241, 304 (s) nm
IR: 3150, 1600/1580, 1550, 1500, 1450, 1290/60, 1230, 1180, 1125, 1105, 1075, 980 cm^{-1}
NMR: 6,75-8,33 (m,10H; nach D_2O :9H); 1,82 (s,6H)
MS (m/e): 284 (M^+), 269, 251, 237, 192, 177, 120, 91

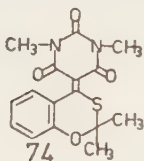
44. 2,2-Dimethyl-4-carbomethoxycyanomethylen-1,3-benzoxathiin 73



Herstellung analog 31 und 32 mit 2,1g (0,01 Mol) 55 in 5 ml Cyanessigsäure. Ausbeute: 1,02g (37 %), gelborange Kristalle, Schmp. 160°C (Methanol)

$C_{14}H_{13}NO_3S$ Ber.: C 61.08; H 4.76; N 5.09; S 11.64
(275,3) Gef.: C 61.10; H 4.72; N 4.96; S 11.52
UV: 346, 290, 240 nm
IR: 2220, 1690, 1600, 1485/1475/1455/1435, 1295, 1255, 1225, 1180/20, 1105, 765/740 cm^{-1}
NMR: 6,93-8,33 (m,4H); 3,88 (s,3H); 1,66 (s,6H)
MS (m/e): 275 (M^+), 229, 216, 197, 189, 177, 175, 158, 137, 120, 108, 88, 74, 63, 59, 45, 43

45. 1,3-Dimethyl-5-(2',2'-dimethyl-1',3'-benzoxathiin-4'-yliden)-barbitursäure 74



Herstellung analog 12 und 68 aus 2,1g (0,01 Mol) 55 und 3,5g N,N-Dimethyl-barbitursäure. Ausbeute: 2,82g (85 %), gelbe Nadeln, Schmp. 192°C (Methanol)

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$ Ber.: C 57.82; H 4.85; N 8.43; S 9.65

(332,4) Gef.: C 57.89; H 4.93; N 8.38; S 9.59

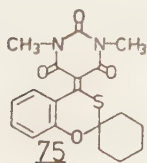
UV: 388, 248, 228 nm

IR: 1720, 1670, 1645, 1600, 1465/1450, 1365, 1180, 990, 780, 760 cm^{-1}

NMR: 6,90-7,65 (m,4H); 3,36 (d,6H,J=2Hz); 1,63 (s,6H)

MS (m/e): 332 (M^+), 299, 285, 274, 242, 229, 145, 137, 120, 115, 108, 88, 59, 43

46. 1,3-Dimethyl-5-(spiro[1',3'-benzoxathiin-2',1''-cyclohexan]-4'-yliden)-barbitursäure 75



Herstellung analog 12, 68 und 74 aus 2,5g (0,01 Mol) 54. Ausbeute: 3,16g (85 %), gelbe Kristalle, Schmp. 220°C (Methanol)

$C_{19}H_{20}N_2O_4S$ Ber.: C 61.28; H 5.41; N 7.52; S 8.61

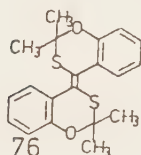
(372,4) Gef.: C 61.33; H 5.44; N 7.54; S 8.54

UV: 388, 248, 228 nm

IR: 2940, 2860, 1720, 1670/40, 1600, 1470/40, 1360, 1230, 995, 770, 755 cm^{-1}

NMR: 6,90-7,68 (m,4H); 3,65 (d,6H,J=2Hz); 1,75 (m,10H)

MS (m/e): 372 (M^+), 291, 275, 234, 218, 177, 145, 120, 108, 89, 81, 79, 71, 53

47. Bi-[2,2-dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-yliden] 76

2,1g (0,01 Mol) 55 werden in 50 ml Petroläther gelöst. 50g Silikagel "Woelm" werden mit dieser Lösung benetzt und an einem hellen und luftigen Platz in dünner Schicht

ausgebreitet. Wenn es seinen roten Farbton fast verloren hat, wird es auf eine Trockensäule gegeben und mit Standardlaufmittel eluiert. Ausbeute: 0,85g (48 %), schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 214°C (Äther)

$C_{20}H_{20}O_2S_2$ Ber.: C 67.38; H 5.65; S 17.99

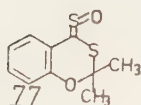
(356,5) Gef.: C 64.19; H 5.34; S 20.62

UV: 231, 294, 344, 247, 266 (s) nm

IR: 2990/70, 1600, 1570, 1480, 1445, 1385/70, 1310, 1285, 1230, 1180, 1135/10, 970, 860 cm^{-1}

NMR: 6,90-7,57 (m,8H); 1,70 (s,12H)

MS (m/e): 356 (M^+), 341, 282, 235, 195, 181, 177, 162, 158, 137, 120, 108, 91, 77, 64, 59, 43, 41

48. 2,2-Dimethyl-1,3-benzoxathiin-4-thionoxid 77

Eine äthanolische Lösung von 2,1g (0,01 Mol) 55 wird auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erwärmt. Dazu wird solange tropfenweise H_2O_2 (30 %) gegeben, bis eine gelbliche

Trübung auftritt. Nach dem Erkalten scheidet sich 77 in Form feiner, gelboranger Nadeln ab, Schmp. 78°C (Äthanol/Wasser). Ausbeute: 0,6g (27 %)

$C_{10}H_{10}O_2S_2$ (226,3)

UV: 376, 261, 290, 228 nm

IR: 1600/1580, 1480/50, 1370, 1295, 1230, 1180, 1135, 1085, 995, 770 cm^{-1}

NMR: 6,90-7,79 (m,4H); 1,79 (s,6H)

MS (m/e): 226 (M^+), 210, 194, 178, 168, 146, 136, 120, 108, 92, 81, 79, 69, 65, 59, 43

Lebenslauf

Thomas, Ludwig, Franz Ottmann

geboren am 28.1.1946 in München als erster Sohn des Rechtsanwalts und Dipl.Volkswirt Eugen Ottmann und seiner Ehefrau Ursula, geb. Psziuk. Verheiratet mit Renate Ottmann, geb. Bacher, seit Juli 1970. Ein Sohn, Gregor, wurde uns am 16.1.1975 geboren.

Schulbildung:

September 1952 bis September 1956 Volksschule am Winthirplatz, München

September 1956 bis Juli 1965 humanistisches Maximiliansgymnasium, München

Praktikantenzeit:

Oktober 1965 bis Oktober 1967 in der Residenz-Apotheke, München

Pharmazeutisches Vorexamen:

26. September 1967

Studium der Pharmazie:

WS 1968/69 bis SS 1971 an der Ludwig-Maximilians-Universität, München

Pharmazeutisches Staatsexamen:

22. Oktober 1971

Approbation:

20. September 1972

Wiss. Hilfskraft:

1. Januar 1972 bis 30. September 1972

Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss. Assistenten:

seit 1. Oktober 1972

Akademische Selbstverwaltung:

WS 1973/74 bis SS 1976 Assistentenvertreter in der engeren Fakultät, später Fachbereichsrat.

Seit April 1974 Delegierter in der Bayerischen Assistentenkonferenz, dort seit September 1974 Mitglied des Vorstandes.

Seit SS 1975 Assistentenvertreter in der Versammlung der Ludwig-Maximilians-Universität.

Seit WS 1975/76 Mitglied der Ständigen (Senats-)Kommission für Hochschulplanung. Seit WS 1975 stellvertretender Sprecher des Rats der wissenschaftlichen Mitarbeiter.

